

Herstellung und Charakterisierung von keramik- und metallgestützten Membranschichten für die CO₂-Abtrennung in fossilen Kraftwerken

Felix Hauler

Forschungszentrum Jülich GmbH
Institut für Energieforschung (IEF)
Werkstoffsynthese und Herstellungsverfahren (IEF-1)

Herstellung und Charakterisierung von keramik- und metallgestützten Membranschichten für die CO₂-Abtrennung in fossilen Kraftwerken

Felix Hauler

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment

Band / Volume 80

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-89336-662-0

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek.
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der
Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte Bibliografische Daten
sind im Internet über <<http://dnb.d-nb.de>> abrufbar.

Herausgeber und Vertrieb: Forschungszentrum Jülich GmbH
Zentralbibliothek, Verlag
D-52425 Jülich
Telefon (02461) 61-5368 · Telefax (02461) 61-6103
E-Mail: zb-publikation@fz-juelich.de
Internet: <http://www.fz-juelich.de/zb>

Umschlaggestaltung: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Druck: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Copyright: Forschungszentrum Jülich 2010

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment Band / Volume 80

D 294 (Diss., Bochum, Univ., 2010)

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-89336-662-0

Vollständig frei verfügbar im Internet auf dem Jülicher Open Access Server (JUWEL)
unter <http://www.fz-juelich.de/zb/juwel>

Alle Rechte vorbehalten. Kein Teil des Werkes darf in irgendeiner Form (Druck, Fotokopie oder in einem anderen Verfahren) ohne schriftliche Genehmigung des Verlages reproduziert oder unter Verwendung elektronischer Systeme verarbeitet, vervielfältigt oder verbreitet werden.

Kurzfassung

Die Abtrennung von CO₂ in fossilen Kraftwerken ist von zwingender Notwendigkeit, da dieses Treibhausgas nach derzeitigem Standpunkt zur weltweiten Klimaerwärmung beiträgt. Mikroporöse Membranen stellen attraktive Kandidaten für die Separation von CO₂ aus dem Gasstrom dar, bevor dieser in die Atmosphäre geleitet wird. Für diese Trennaufgabe sind dünne Membranschichten zu entwickeln, die gute Trenn- und Permeationseigenschaften vereinen und unter den Betriebsbedingungen beständig sind. Neuartige Sol-Gel-Materialien aus TiO₂/ZrO₂ und stabilisiertem SiO₂ gelten aufgrund ihrer hohen Stabilität und mikroporösem Charakter als viel versprechend und besonders geeignet für die H₂/CO₂-Trennung. Als Träger für die Funktionsschichten sind aus Gründen der einfachen Fügung sowie der guten mechanischen Stabilität neben keramischen auch metallische Substrate einzusetzen.

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Entwicklung von mikroporösen, CO₂-abtrennenden Membranschichten, die über das Sol-Gel-Verfahren hergestellt und von keramischen sowie metallischen Trägerstrukturen gestützt werden. Es wird die optimierte Herstellung von qualitativ hochwertigen Membranen vorgestellt, deren Funktionsschichten aus Verbindungen des binären TiO₂/ZrO₂-Systems sowie aus Ni, Co, Zr und Ti dotiertem SiO₂ bestehen. Die Membranen besitzen einen mehrschichtigen Aufbau und weisen zur Funktionsschicht hin eine graduelle Abnahme der Porengröße auf. Die Keramiksubstrate benötigen aufgrund der guten Oberflächenbeschaffenheit nur eine Zwischenschicht, wohingegen die rauen, grobporösen Metallsubstrate zur Verbesserung der Oberflächenqualität insgesamt drei Zwischenschichten erfordern. Sowohl auf den Keramik- als auch auf den Metallsubstraten wurde die Abscheidung von rissfreien Funktionsschichten mit einer Schichtdicke unter 100 nm über das Tauchbeschichtungsverfahren erzielt. Die für die Membranschichten ausgewählten Sol-Gel-Materialien wurden in Pulver- sowie Schichtform in Bezug auf strukturelle Eigenschaften u.a. mittels thermischer Analyse, Sorptionsmessungen, Röntgendiffraktometrie und Elektronenmikroskopie charakterisiert. Zur Ermittlung der Leistungsdaten wurden anhand der hergestellten Membranen die Gaspermeationen von He, H₂, CO₂ und N₂ sowie die Eignung zur Trennung von diesen untersucht. Durch die Optimierung der Fertigungsschritte wie Solherstellung und Schichtabscheidung unter Reinraumbedingungen konnten keramikgestützte SiO₂-basierte Membranen mit einer 100 %-Trennung von He und H₂ gegenüber größeren Gasen wie CO₂ und N₂ hergestellt werden. Dagegen sind die Schichten für die Trennung von CO₂ und N₂ aufgrund niedriger oder fehlender Gasflüsse nicht einsetzbar. Die mikroporösen TiO₂/ZrO₂-Funktionsschichten besitzen nicht das erforderliche Porenvolumen sowie die nötigen Permeations- und Trennraten für die CO₂-Separation. Die metallgestützten Membranen mit SiO₂-basierter Funktionsschicht erreichten eine H₂/CO₂-Selektivität bis zu 50 und zeigen somit eine sehr gute Trennleistung im Vergleich zu ähnlichen Membranen in der Literatur.

Zur Verkürzung der Herstellungsdauer von Membranen wurde die Wärmebehandlung von den SiO₂-basierten Funktionsschichten mithilfe des Rapid Thermal Processings (RTP) untersucht. Der Zeitrahmen für die Beschichtung und Kalzinierung betrug insgesamt weniger als eine Stunde. Die Permeationsergebnisse der hergestellten Membranen zeigen ebenfalls eine 100 %-Trennung von H₂ gegenüber CO₂ und N₂ und bestätigen somit die exzellente Schichtqualität.

Die Ergebnisse stellen einen wichtigen Beitrag zur optimierten Herstellung von hochwertigen, mikroporösen Membranschichten dar, die ein hohes Potential zur CO₂-Abtrennung in fossilen Kraftwerken besitzen. Die erfolgreiche Schichtabscheidung auf metallischen Trägern sowie die stark verkürzte Wärmebehandlung mittels RTP sind ein weiterer Entwicklungsschritt in der Membrantechnologie.

Abstract

The separation of CO₂ in fossil fuel power plants has become a very important issue due to the contribution of this greenhouse gas to global warming. Thin microporous membranes are promising candidates for separating CO₂ from gas flow before being exhausted into the atmosphere. The membrane demands are good permeation and separation properties and high stability under operation conditions.

Novel sol-gel derived materials composed of TiO₂/ZrO₂ and stabilized SiO₂ seem to be promising due to their good chemical stability and microporous character, especially for the separation of H₂ and CO₂. Metallic substrates should be preferred as membrane support because they exhibit practical advantages combining good mechanical stability and the benefit of facilitated joining.

The present thesis deals with the development of sol-gel derived microporous membrane layers on ceramic and metallic supports for the separation of CO₂. In this context, the optimized preparation of high-quality membranes with TiO₂/ZrO₂ and Ni, Co, Zr, Ti doped SiO₂ top layers is presented. These multilayered membranes consist of a graded pore structure to provide a smooth transition of the pore size from the support to the functional layer. Due to the good surface properties, the ceramic substrates only need one interlayer, whereas the rough metallic substrates exhibiting larger pores require a total of three interlayers to obtain an enhanced surface quality. On both types of supports, crack-free functional layers with a thickness below 100 nm were deposited by dip-coating. The unsupported and supported sol-gel materials used for the top layers were investigated in terms of structural properties by thermal analysis, sorption measurements, X-ray diffraction and electron microscopy. Gas permeation tests with He, H₂, CO₂ und N₂ were carried out to determine the membrane performance with regard to permeation rates and separation properties. Ceramic supported stabilized SiO₂ membranes exhibit a 100 % separation of He and H₂ towards larger gas molecules such as CO₂ and N₂. This occurs when all the manufacturing steps which include sol preparation and layer deposition under cleanroom conditions are optimized. In contrast, the layers are not applicable for separation of CO₂ and N₂ by reason of very low or no flow rates. The microporous TiO₂/ZrO₂ functional layers show a lack of viable permeation and separation properties suggesting a low pore volume. The metal supported membranes with SiO₂ based functional layer demonstrate a selectivity of H₂/CO₂ up to 50 and exhibit a very good separation performance compared to similar membranes in literature.

Ceramic supported SiO₂ based functional layers prepared by Rapid Thermal Processing (RTP) with a deposition and calcination time of one hour were investigated to reduce the membrane production time. Gas permeation results show a 100 % separation of H₂ towards CO₂ and N₂ confirming the excellent layer quality.

The results are an important contribution to the optimized preparation of high-quality microporous membrane layers exhibiting a high potential for CO₂ separation in fossil fuel power plants. The successful layer deposition on metallic substrates and the significantly reduced heat treatment time by using RTP are a further step of development in membrane technology.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	V
Tabellenverzeichnis	XIII
Symbolverzeichnis	XV
Abkürzungsverzeichnis	XVII
1 Einleitung und Zielstellung.....	1
2 Theoretische Grundlagen	5
2.1 Strategien zur CO ₂ -Abtrennung in fossilen Kraftwerken	5
2.2 Membranen	8
2.2.1 Definition.....	8
2.2.2 Anforderungen.....	9
2.2.3 Charakteristiken.....	11
2.2.4 Filtrationsverfahren	12
2.2.5 Trennmechanismen und Stofftransport bei Gastrennung	13
2.3 Sol-Gel-Prozess.....	17
2.3.1 Kolloidalroute.....	18
2.3.2 Polymerroute	18
2.4 Membranherstellung	20
2.4.1 Membranaufbau	20
2.4.2 Herstellung von anorganischen Membranschichten über die Sol-Gel-Route...	21
2.4.3 Tauchbeschichtung.....	24
2.5 Übersicht über TiO ₂ /ZrO ₂ - und SiO ₂ -Membranen	27
2.5.1 TiO ₂ /ZrO ₂ -Membranen.....	27
2.5.2 SiO ₂ -Membranen	28
2.5.3 Hybride metallgestützte anorganische Membranen.....	30
3 Experimentelle Methoden und Versuchsdurchführung.....	33
3.1 Membranherstellung	33
3.1.1 Substrat	33
3.1.1.1 α -Al ₂ O ₃ -Substrat.....	33
3.1.1.2 Hybride metall-keramische Trägereinheit.....	34
3.1.2 Sol-Gel-Synthesen	35
3.1.2.1 AlO(OH)-Kolloidalsol	36
3.1.2.2 TiO ₂ /ZrO ₂ -Polymersole.....	37
3.1.2.3 Reine und Ni-, Co-, Zr-, Ti-dotierte SiO ₂ -Polymersole.....	38
3.1.3 Sol-Gel-Tauchbeschichtung	40

3.1.4	Wärmebehandlung der Sol-Gel-Schichten	41
3.2	Analytische Methoden	44
3.2.1	Sol-Charakterisierung	44
3.2.1.1	Partikelgrößenbestimmung	44
3.2.1.2	Rheologie	44
3.2.2	Xerogel/Pulver-Charakterisierung	45
3.2.2.1	Thermische Analyse (DTA/TG)	45
3.2.2.2	Helium-Pyknometrie	45
3.2.2.3	N ₂ , 77 K-Physisorptionsmessungen	46
3.2.2.4	Röntgendiffraktometrie	49
3.2.2.5	Transmissionselektronenmikroskopie	50
3.2.2.6	Infrarotspektroskopie	51
3.2.3	Membran-Charakterisierung	52
3.2.3.1	Elektronenmikroskopie	52
3.2.3.2	Einzelgasmessung	53
4	Ergebnisse und Diskussion	57
4.1	Charakterisierung des α -Al ₂ O ₃ -Substrats	57
4.2	Charakterisierung der γ -Al ₂ O ₃ -Zwischenschicht	58
4.2.1	Sol-Charakterisierung	58
4.2.2	Xerogel/Pulver-Charakterisierung	59
4.2.3	Schicht-Charakterisierung	64
4.2.4	Zusammenfassung	68
4.3	Charakterisierung von TiO ₂ /ZrO ₂ -Membranen	69
4.3.1	Sol-Charakterisierung	69
4.3.1.1	Partikelgrößenverteilungen	69
4.3.1.2	Rheologie	70
4.3.2	Xerogel/Pulver-Charakterisierung	71
4.3.2.1	Thermische Analyse	71
4.3.2.2	Helium-Pyknometrie	72
4.3.2.3	N ₂ , 77 K-Physisorptionsmessungen	73
4.3.2.4	Röntgendiffraktometrie	76
4.3.2.5	Transmissionselektronenmikroskopie	79
4.3.3	Membran-Charakterisierung	82
4.3.3.1	Schichteigenschaften und Mikrostruktur (REM/TEM)	82
4.3.3.2	Einzelgasmessungen	89
4.3.4	Variation der Kalzinierungstemperatur bei Ti _{0,5} Zr _{0,5} O ₂	91
4.3.5	Variation des Prekursor/Inhibitor-Verhältnisses bei Ti _{0,5} Zr _{0,5} O ₂	94
4.3.6	Zusammenfassung und weiterführende Diskussion	100

4.4	Charakterisierung von SiO ₂ -basierten Membranen	105
4.4.1	Sol-Charakterisierung	105
4.4.1.1	Partikelgrößenverteilung	105
4.4.1.2	Rheologie	106
4.4.2	Xerogel/Pulver-Charakterisierung	106
4.4.2.1	Thermische Analyse	107
4.4.2.2	Helium-Pyknometrie	108
4.4.2.3	N ₂ , 77 K-Physisorptionsmessungen	108
4.4.2.4	Röntgendiffraktometrie	110
4.4.2.5	Transmissionselektronenmikroskopie	112
4.4.3	Membran-Charakterisierung	115
4.4.3.1	Schichteigenschaften und Mikrostruktur (REM/TEM)	117
4.4.3.2	Einzelgasmessungen	137
4.4.4	Membranwärmebehandlung mittels Rapid Thermal Processing	145
4.4.5	Zusammenfassung und weiterführende Diskussion	147
4.5	Übertragung von SiO ₂ -basierten Funktionsschichten auf metallgestützte Trägereinheiten	151
4.5.1	Betrachtung der metallgestützten Trägereinheit	151
4.5.2	Metallgestützte Gasseparationsmembranen	152
4.5.3	Einzelgasmessungen	157
5	Schlussfolgerung	159
	Literatur	163
	Danksagung	175

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Schematische Skizze des Pre-Combustion-Prozesses: Die H_2/CO_2 -Trennung erfolgt aus dem Synthesegas vor der eigentlichen Verbrennung zur Umsetzung in elektrische Energie.	6
Abbildung 2:	Schematische Skizze des Post-Combustion-Prozesses: Die CO_2 -Trennung erfolgt aus dem Rauchgasstrom nach der Verbrennung.	7
Abbildung 3:	Schematische Skizze des Oxyfuel-Combustion-Prozesses: Durch die Verbrennung mit reinem Sauerstoff entsteht ein aus CO_2 und Wasserdampf bestehender Abgasstrom.....	7
Abbildung 4:	Möglichkeiten der Membrananordnung im Trennprozesses: (a) Dead-End- und (b) Cross-Flow-Verfahren.	9
Abbildung 5:	Anforderungsprofil an eine Membran.....	10
Abbildung 6:	Prinzipieller Zusammenhang von Separationsfaktor versus Permeation (in Anlehnung an Burggraaf und Cot [40]).	11
Abbildung 7:	Separationsmechanismen bei einer porösen Membran, mikroporösen Membran und einer dichten Polymer-Membranen [43].	13
Abbildung 8:	Schematische Darstellung einer mehrschichtigen Membran [63].	20
Abbildung 9:	Überblick über Sol-Gel-Prozesse für die Herstellung von anorganischen Membranschichten [53].	22
Abbildung 10:	Abscheidungsprozess beim Tauchbeschichten nach [71]: (a) Eintauchen des Substrats, (b) Anfahren des Substrats im Sol, (c)+(d) Abscheidung und Ablaufen des Sols, (e) Trocknung des Lösungsmittels.	25
Abbildung 11:	Schematische Darstellung der (a) vertikalen und (b) horizontalen Tauchbeschichtung am Beispiel eines planaren Substrats.	25
Abbildung 12:	Schematischer Verlauf der Strukturverdichtung von SiO_2 unter hydrothermalelem Einfluss [89].	29
Abbildung 13:	Schematischer Aufbau einer hybriden metall-keramischen Gastrennmembran: Die bereitgestellte Trägereinheit besteht aus einem kommerziellen metallischen Substrat, einer 1.4845-Stahlsuspensionsschicht und einer keramischen 8YSZ-Schicht. Die in dieser Arbeit aufgetragenen Sol-Gel-Schichten bestehen aus $\gamma-Al_2O_3$ für die Zwischenschicht und TiO_2/ZrO_2 bzw. reines/dotiertes SiO_2 für die Funktionsschicht.	34
Abbildung 14:	Hilfsmittel der Sol-Gel-Tauchbeschichtung: (a) Tauchbeschichtungsgerät und (b) Teflonumrandung für Substrate als Hilfsmittel für homogene Beschichtungen.	41
Abbildung 15:	Heizkurven von SiO_2 -basierten Membranen: (a) Standard-Temperaturprofile bis 500 und 800 °C und (b) RTP-Temperaturprofil (500 °C).....	43
Abbildung 16:	Perforierter Graphit des Probenaufnehmers (a) ohne und (b) mit Probenmaterial.	51
Abbildung 17:	Schematischer Aufbau der (a) Einzelgasmessanlage und des (b) Membranmoduls.	54

Abbildung 18:	REM-Bilder der Bruchfläche eines α - Al_2O_3 -Substrats (1100 °C, 1 h) bei verschiedenen Vergrößerungen in (a)-(c); die Partikelgröße des Substrats wird auf ca. 300 nm gesichtet.....	57
Abbildung 19:	Monomodale Partikelgrößenverteilung von kolloidalen $\text{AlO}(\text{OH})$ -Solen mit durchschnittlichen Partikelgrößen von ca. 30 nm.	58
Abbildung 20:	(a) Darstellung der scherratenabhängigen Viskosität der $\text{AlO}(\text{OH})/\text{PVA}$ -Mischung; (b) das freistehende $\text{AlO}(\text{OH})/\text{PVA}$ -Xerogel behält aufgrund des Bindereinsatzes (PVA) die Form der Trocknungsschale. Das verbesserte Trocknungsverhaltens sorgt für eine rissfreie Xerogel-Ausbildung.	59
Abbildung 21:	DTA-, TG- und DTG-Kurven der an getrocknetem $\text{AlO}(\text{OH})/\text{PVA}$ -Xerogel durchgeführten thermischen Analyse (Aufheizrate: 1 K/min); der Organikausbrand ist bei 500 °C abgeschlossen.	60
Abbildung 22:	Isothermen mit Hysteresisschleife des Typs IV der N_2 , 77 K-Physisorptionsmessungen an γ - Al_2O_3 -Sol-Gel-Pulver in Abhängigkeit der Kalzinierungstemperatur von (a) 400 °C, (b) 500 °C, (c) 600 °C und (d) 800 °C.....	61
Abbildung 23:	Vergleich der Isothermen von (a) reinem γ - Al_2O_3 - und (b) 6La- Al_2O_3 -Pulver nach der Kalzinierung bei jeweils 600 und 800 °C.....	62
Abbildung 24:	Röntgendiffraktogramme von (a) γ - Al_2O_3 und (b) 6La- Al_2O_3 (bei jeweils 600 und 800 °C kalzinert); im Vergleich zu reinem γ - Al_2O_3 ist das dotierte Al_2O_3 in der röntgenamorphen Phase stabilisiert.	64
Abbildung 25:	REM-Aufnahmen der γ - Al_2O_3 -Oberfläche (600 °C) zeigen bei niedrigere Vergrößerung in (a) eine defektfreie, homogene Schicht und in (b) die Mikrostruktur mit 20-40 nm großen Partikeln; REM-Aufnahmen der Bruchfläche zeigen in (c) die gleichmäßig bedeckende γ - Al_2O_3 -Schicht mit einer Schichtdicke von 3-4 μm und verdeutlichen in (d) die kompakte Packung der mesoporösen Struktur.....	65
Abbildung 26:	(a) Hellfeld-TEM-Aufnahme eines Ausschnitts aus einer γ - Al_2O_3 -Schicht; (b) HRTEM-Aufnahme von γ - Al_2O_3 -Partikeln; (c) das EDP zeigt das für kristallines Al_2O_3 charakteristisches Beugungsmuster.	66
Abbildung 27:	(a) Ergebnisgraph der Einzelgasmessungen mit He, H ₂ , CO ₂ und N ₂ an einer Al_2O_3 -Membran (α - Al_2O_3 -Substrat mit γ - Al_2O_3 -Schicht) bei Messtemperaturen zwischen 21 und 200 °C; (b) lineares Fitting der Gaspermeationen in Abhängigkeit von der Molekülmasse M und Messtemperatur T bestätigen den Gastransport durch Knudsen-Diffusion.	67
Abbildung 28:	Enge, monomodale Partikelgrößenverteilungen der $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ -Polymersole; die durchschnittliche Partikelgröße der untersuchten Zusammensetzungen beträgt ca. 5 nm.	70
Abbildung 29:	Dynamische Viskositäten der $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ -Polymersole liegen im Bereich um 2,5 mPa·s.....	70
Abbildung 30:	$\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ -Sol-Gel-Materialien (Reihenfolge von links nach rechts jeweils TiO_2 , $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2 = 4/1$, $1/1$, $1/4$ und ZrO_2) als (a) Xerogele und (b) bei 500°C kalzinierete Pulver.....	71

Abbildung 31:	Thermische Analyse an den $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ -Xerogele (Temperaturbereich: 21-800 °C, Aufheizrate: 1 K/min): (a) Masseverlust (TG) und (b) Energieumsätze (DTA).	72
Abbildung 32:	Ermittelte Dichten der Sol-Gel-Pulver mit den Zusammensetzungen TiO_2 , $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ = 4/1, 1/1, 1/4 und ZrO_2	73
Abbildung 33:	Isothermen der N_2 , 77 K-Physisorptionsmessungen an 400-600 °C kalzinierten $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ -Pulvern.	74
Abbildung 34:	(a) Auf einem Si-Wafer abgeschiedene $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ -Schicht (Dicke von 150 nm) zur Ermittlung des Phasenbestands mithilfe der Röntgendiffraktometrie; (b) aus der Texturmessung eines Si-Wafers resultierende Polfigur zur Identifikation einer geeigneten Messspur.	76
Abbildung 35:	Beugungsdiagramme des $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ -Systems mit den Zusammensetzungen (a) TiO_2 , (b) $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ = 4/1, (c)-(d) $\text{Ti}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$, (e) $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ = 1/4 und (f) ZrO_2	77
Abbildung 36:	Zusammenfassung der temperaturabhängigen Kristallisationseigenschaften der Sol-Gel-Schichten des $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ -Systems; die höchste Stabilisierung der amorphen Phase erreicht $\text{Ti}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ bis 675 °C.	79
Abbildung 37:	(a) TEM-Übersichtsaufnahme des TiO_2 -Sol-Gel-Pulvers (500 °) mit 10-30 nm großen Teilchen; (b) Detailbild der kristallinen Partikel zeigt deutlich die Netzebenen.	80
Abbildung 38:	HRTEM-Aufnahmen von $\text{Ti}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ in Form von (a) getrocknetem Sol (Gel) und (b) Pulver (500 °C).	81
Abbildung 39:	(a) TEM-Übersichtsaufnahme des ZrO_2 -Sol-Gel-Pulvers (500 °); (b) Detailbild von kristallinen Partikeln.	81
Abbildung 40:	Am IEF-1 hergestellte keramische Membran mit $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Substrat, tauchbeschichteter $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Zwischenschicht und tauchbeschichteter $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ -Funktionsschicht.	82
Abbildung 41:	REM-Aufnahmen einer Membran mit mesoporöser $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Zwischenschicht und TiO_2 -Funktionsschicht (500 °C): (a)-(c) Defekt- und rissfreie Oberfläche der TiO_2 -Schicht, auf der bei höherer Vergrößerung in (d) einzelne, teilweise versinterte Partikel zu erkennen sind; die Bruchfläche der Membran zeigt in (e) eine homogen aufgetragene TiO_2 -Schicht mit einer Schichtdicke von ca. 50-75 nm.	84
Abbildung 42:	TEM-Aufnahmen einer TiO_2 -Funktionsschicht (500 °C): (a) Die TiO_2 -Schicht besitzt Kristallite in der Größe von 20-50 nm; (b) die HRTEM-Aufnahme zeigt Netzebenen der TiO_2 -Schicht; (c) das EDP der TiO_2 -Funktionsschicht bestätigt die kristalline Phase von TiO_2 bei 500 °C.	85
Abbildung 43:	REM-Aufnahmen einer Membran mit mesoporöser $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Zwischenschicht und $\text{Ti}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ -Funktionsschicht (500 °C): (a)-(d) Fehlerfreie Schicht-Oberfläche bei verschiedenen Vergrößerungen; die Bruchfläche der Membran zeigt in (e) die homogen aufgetragene Funktionsschicht, deren Schichtdicke in (f) ca. 50 nm beträgt.	86
Abbildung 44:	TEM-Aunahmen der $\text{Ti}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ -Funktionsschicht (500 °C): (a)-(b) Amorphe Schicht in unterschiedlichen Vergrößerungen; (c) das EDP weist Beugungsringe auf und bestätigt somit die amorphe Phase des $\text{Ti}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ bei 500 °C.	87

Abbildung 45:	REM-Aufnahmen einer Membran mit mesoporöser γ - Al_2O_3 -Zwischenschicht und ZrO_2 -Funktionsschicht (500 °C); (a)-(d) defektfreie Schicht-Oberfläche bei verschiedenen Vergrößerungen; die Bruchfläche der Membran zeigt in (e)-(f) die ca. 20-30 nm dünne ZrO_2 -Funktionsschicht.	88
Abbildung 46:	TEM-Aufnahmen einer ZrO_2 -Funktionsschicht (500 °C): (a) Die ZrO_2 -Schicht besitzt Kristallite in der Größe von 5-10 nm; (b) Netzebenen in der ZrO_2 -Schicht deuten auf eine kristalline Phase hin; (c) das EDP zeigt für ein ZrO_2 typisches Beugungsmuster und bestätigt somit die kristalline Phase von ZrO_2 bei 500 °C.	89
Abbildung 47:	Permeationsraten von Membranen mit TiO_2 -, $\text{Ti}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ - und ZrO_2 -Membranschichten: Die TiO_2 -Schicht weist hohe Permeationswerte auf, wohingegen die $\text{Ti}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ - und ZrO_2 -Schicht sehr niedrige Permeationen besitzen.	90
Abbildung 48:	Ergebnisgraph der Einzelgasmessungen an einer Membran mit $\text{Ti}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ -Funktionsschicht in Abhängigkeit der Kalzinierungstemperatur: mit zunehmender Temperatur von 400-700 °C nehmen die Permeationsraten von He , H_2 , CO_2 und N_2 zu.	91
Abbildung 49:	REM-Oberflächenaufnahmen von zwischen 400 und 700 °C kalzinierten $\text{Ti}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ -Membranen in unterschiedlichen Vergrößerungen: (a)-(b) $T_{\text{Kalz}} = 400$ °C, (c)-(d) $T_{\text{Kalz}} = 500$ °C, (e)-(f) $T_{\text{Kalz}} = 600$ °C, (g)-(h) $T_{\text{Kalz}} = 700$ °C.	93
Abbildung 50:	Die Partikelgrößenverteilung der Sole ($\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2 = 1/1$) nehmen in Abhängigkeit des molaren Prekursor/Inhibitor-Verhältnisses bis zu einer durchschnittlichen Partikelgröße von über 10 nm zu.	94
Abbildung 51:	Die dynamischen Viskositäten der DEA-variierten Sole besitzen konstante Werte zwischen 2,25 und 2,5 mPa·s und weisen keine Änderungen infolge der Reduzierung der DEA-Menge auf.	95
Abbildung 52:	Ergebnis der thermischen Analyse der Xerogele ($\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2 = 1/1$) mit variierten DEA-Mengen: (a) DTA-Kurven und (b) TG-Kurven.	95
Abbildung 53:	Der Vergleich der Röntgenbeugungsdiagramme an $\text{Ti}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ -Pulver mit Prekursor/Inhibitor-Verhältnissen von 1/1,5 und 1/0,5 zeigen keine Phasenunterschiede.	96
Abbildung 54:	Vergleich der Isothermen der N_2 , 77 K-Physisorptionsmessungen an $\text{Ti}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ -Sol-Gel-Pulvern (500 °C) mit Prekursor/Inhibitor-Verhältnissen von 1/1,5 und 1/0,5.	97
Abbildung 55:	Transmissionsinfrarotspektren von (a) den Ausgangskemikalien bzw. Zwischenschritten der Sol-Synthese und (b) den $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ -Solen ($\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2 = 1/1$) mit variierenden DEA-Mengen.	98
Abbildung 56:	Infrarotspektren der bei 450, 500 und 550 °C kalzinierten $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ -Pulver mit Prekursor/Inhibitor-Verhältnissen von (a) 1/0, (b) 1/0,5 und (c) 1/1,5.	99
Abbildung 57:	(a) $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder als Struktureinheit des SiO_2 -Netzwerks; (b) regelmäßiges Netzwerk des SiO_2 -Kristalls; (c) unregelmäßiges Netzwerk des amorphen SiO_2 bzw. des Glas.	104

Abbildung 58:	Die schmalen, monomodalen Partikelgrößenverteilungen der reinen und mit Ni, Co, Zr und Ti dotierten SiO ₂ -Sole besitzen eine durchschnittliche Partikelgröße von 8-11,5 nm.....	105
Abbildung 59:	Die dynamischen Viskositäten des reinen und der Ni, Co, Zr und Ti dotierten SiO ₂ -Sole liegen in einem engen Bereich zwischen 1,38 und 1,53 mPa·s.....	106
Abbildung 60:	SiO ₂ -basierte Membranmaterialien (Reihenfolge von links nach rechts: SiO ₂ , NiO-SiO ₂ , Co ₃ O ₄ -SiO ₂ , ZrO ₂ -SiO ₂ , TiO ₂ -SiO ₂) als (a) Xerogele und (b) bei 500 °C kalzinierte Pulver.	106
Abbildung 61:	Thermische Analyse an SiO ₂ -basierten Xerogelen: (a) DTA-Kurven und (b) TG-Kurven.	108
Abbildung 62:	Dichtewerte von undotiertem und Ni, Co, Zr und Ti dotiertem SiO ₂ -Pulver (500 °C).	108
Abbildung 63:	Isothermen der N ₂ , 77 K-Physisorptionsmessungen der SiO ₂ -basierten Sol-Gel-Pulver (500 °C): (a) SiO ₂ , (b) NiO-SiO ₂ , (c) Co ₃ O ₄ -SiO ₂ , (d) ZrO ₂ -SiO ₂ , (e) TiO ₂ -SiO ₂	109
Abbildung 64:	Röntgenbeugungsdiagramme von SiO ₂ -basierten Sol-Gel-Pulvern (500 und 800 °C): (a) SiO ₂ , (b) NiO-SiO ₂ , (c) Co ₃ O ₄ -SiO ₂ , (d) ZrO ₂ -SiO ₂ und (e) TiO ₂ -SiO ₂	111
Abbildung 65:	Hellfeld-TEM-Aufnahmen des NiO-SiO ₂ -Sol-Gel-Pulvers (500°C): (a) Übersicht über Partikelagglomerationen, (b) eingebettete NiO-Partikel in der SiO ₂ -Matrix.	113
Abbildung 66:	Hellfeld-TEM-Aufnahmen des Co ₃ O ₄ -SiO ₂ -Sol-Gel-Pulvers (500 °C): (a) Übersicht über Partikelagglomerationen, (b) ein ca. 30-50 nm großes Co ₃ O ₄ -Agglomerat in der SiO ₂ -Matrix.	114
Abbildung 67:	Hellfeld-TEM-Aufnahmen des ZrO ₂ -SiO ₂ -Sol-Gel-Pulvers (500 °C): (a) Übersicht über Partikelagglomerationen, (b) 5-10 nm große ZrO ₂ -Kristallite in der amorphen SiO ₂ -Matrix.	114
Abbildung 68:	Hellfeld-TEM-Aufnahmen des TiO ₂ -SiO ₂ -Sol-Gel-Pulvers (500 °C): (a) Übersichtsbild und (b) HRTEM-Aufnahme des TiO ₂ -SiO ₂ ; es konnten keine TiO ₂ -Kristallite beobachtet werden.	115
Abbildung 69:	Tauchbeschichtete Gastrennmembranen mit Funktionsschichten aus NiO-SiO ₂ (links) und Co ₃ O ₄ -SiO ₂ (rechts).	116
Abbildung 70:	Benetzungsuntersuchung mit deionisiertem Wasser auf SiO ₂ -basierten Membranen.	116
Abbildung 71:	REM-Aufnahmen einer Gasseparationsmembran mit mikroporöser SiO ₂ -Funktionsschicht (500 °C) auf der mesoporösen γ-Al ₂ O ₃ -Zwischenschicht: Oberfläche der SiO ₂ -Schicht bei verschiedenen Vergrößerungen in (a)-(d); Bruchfläche der Membran zeigt in (e) die homogen aufgetragene, ca. 100 nm dicke SiO ₂ -Funktionsschicht in einer Übersicht und in (f) im Detail.	118
Abbildung 72:	REM-Aufnahmen einer Gasseparationsmembran mit SiO ₂ -Funktionsschicht (800 °C) auf der γ-Al ₂ O ₃ -Zwischenschicht: Oberfläche der SiO ₂ -Schicht bei verschiedenen Vergrößerungen in (a)-(d); anhand der Bruchfläche der Membran ist in (e) die gleichmäßig abgeschiedene SiO ₂ -Funktionsschicht mit einer Dicke von ca. 100 nm in einer Übersicht und in (f) im Detail zu sehen.	119

Abbildung 73:	REM-Aufnahmen einer Gasseparationsmembran mit NiO-SiO ₂ -Funktionsschicht (500 °C) auf der mesoporösen γ -Al ₂ O ₃ -Zwischenschicht: ebene, riss- und defektfreie Oberfläche der NiO-SiO ₂ -Schicht bei niedriger Vergrößerung in (a)-(b); bei höherer Vergrößerung werden in (c)-(d) runde, über die gesamte Oberfläche verteilte Mulden sichtbar; die Membranbruchfläche zeigt in (e)-(f) die ca. 70-100 nm (an verdünnten Stellen 30-50 nm) dünne NiO-SiO ₂ -Funktionsschicht mit Mulden, die nur in der zweiten Schichtlage zu finden sind.	122
Abbildung 74:	(a) Das TEM-Übersichtsbild zeigt die zweifach auf der γ -Al ₂ O ₃ -Zwischenschicht tauchbeschichtete NiO-SiO ₂ -Funktionsschicht (500 °C) mit einer Dicke von ca. 50 nm; (b) in der HRTEM-Aufnahme sind neben der amorphen Phase weder NiO-Kristallite noch Netzebenen festzustellen; (c) über das EDP kann ebenfalls keine kristalline Phase (außer γ -Al ₂ O ₃) ermittelt werden.	123
Abbildung 75:	REM-Aufnahmen einer Gasseparationsmembran mit NiO-SiO ₂ -Funktionsschicht (800 °C) auf der mesoporösen 6La-Al ₂ O ₃ -Zwischenschicht: Die Oberflächenaufnahmen zeigen die rissfreie, homogene Schicht-Oberfläche bei verschiedenen Vergrößerungen in (a)-(b); bei höherer Vergrößerung sind in (c)-(d) die versinterten Vertiefungen erkennbar; die Membranbruchfläche in (e)-(f) zeigt die ca. 100 nm dicke NiO-SiO ₂ -Funktionsschicht.	124
Abbildung 76:	(a) TEM-Übersichtsbild der ca. 50-70 nm dicken Co ₃ O ₄ -SiO ₂ -Funktionsschicht (500 °C) auf der γ -Al ₂ O ₃ -Zwischenschicht; (b) HRTEM-Aufnahme der Co ₃ O ₄ -SiO ₂ -Schicht; (c) EDP der Co ₃ O ₄ -SiO ₂ -Funktionschicht mit γ -Al ₂ O ₃ -Zwischenschicht.	125
Abbildung 77:	REM-Aufnahmen einer Gasseparationsmembran mit Co ₃ O ₄ -SiO ₂ -Funktionsschicht (500 °C) auf der mesoporösen γ -Al ₂ O ₃ -Zwischenschicht: Gleichmäßige, defekt- und rissfreie Funktionsschicht-Oberfläche in (a)-(b); bei höherer Vergrößerung sind in (c)-(d) analog zur NiO-SiO ₂ -Membran runde Strukturen auf der Oberfläche zu erkennen; die Bruchfläche der Membran zeigt in (e)-(f) eine ca. 90 nm (an verdünnten Stellen 50 nm) dünne Co ₃ O ₄ -SiO ₂ -Funktionsschicht mit runden Vertiefungen mit einem Durchmesser von 100-200 nm.	126
Abbildung 78:	REM-Aufnahmen einer Gasseparationsmembran mit Co ₃ O ₄ -SiO ₂ -Funktionsschicht (800 °C) auf der mesoporösen 6La-Al ₂ O ₃ -Zwischenschicht: Gleichmäßig aufgetragene, defekt- und rissfreie Funktionsschicht-Oberfläche bei geringen Vergrößerungen in (a)-(c); bei hoher Vergrößerung in (d) sind die versinterten Mulden als schlitzförmige Öffnungen zu erkennen; die Bruchfläche der Membran zeigt in (e)-(f) eine homogen aufgetragene, defektfreie Co ₃ O ₄ -SiO ₂ -Schicht mit einer Dicke von ca. 100 nm.	128
Abbildung 79:	REM-Aufnahmen einer Gasseparationsmembran mit ZrO ₂ -SiO ₂ -Funktionsschicht (500 °C) auf der mesoporösen γ -Al ₂ O ₃ -Zwischenschicht: Defekt- und rissfreie ZrO ₂ -SiO ₂ -Funktionsschicht-Oberfläche bei verschiedenen Vergrößerungen in (a)-(d); die Bruchfläche der Membran zeigt in (e)-(f) eine gleichmäßig aufgetragene, defektfreie ZrO ₂ -SiO ₂ -Schicht mit einer Dicke von ca. 75-100 nm.	129
Abbildung 80:	(a) TEM-Übersichtsbild der ca. 50 nm dicken ZrO ₂ -SiO ₂ -Funktionsschicht (500 °C) auf der γ -Al ₂ O ₃ -Zwischenschicht; (b) HRTEM-Aufnahme der ZrO ₂ -SiO ₂ -Schicht; (c) EDP von der ZrO ₂ -SiO ₂ -Funktions- und γ -Al ₂ O ₃ -Zwischenschicht.	130

Abbildung 81:	REM-Aufnahmen einer Gasseparationsmembran mit $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ -Funktionsschicht (800 °C) auf der mesoporösen $6\text{La-Al}_2\text{O}_3$ -Zwischenschicht: Defekt- und rissfreie $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ -Schicht-Oberfläche in (a)-(d); die Bruchfläche der Membran zeigt in (e)-(f) eine gleichmäßig aufgetragene, defektfreie $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ -Schicht mit einer Dicke von ca. 75-100 nm.....	131
Abbildung 82:	REM-Aufnahmen einer Gasseparationsmembran mit $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ -Funktionsschicht (500 °C) auf der mesoporösen $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Zwischenschicht: Defekt- und rissfreie $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ -Schicht-Oberfläche bei verschiedenen Vergrößerungen in (a)-(d); die Bruchfläche der Membran zeigt in (e)-(f) eine gleichmäßig aufgetragene, defektfreie $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ -Schicht mit einer Dicke von über 150 nm.....	132
Abbildung 83:	(a) TEM-Übersichtsbild einer Gastrennmembran mit einer ca. 150 nm dicken $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ -Funktionsschicht (500 °C) auf der $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Zwischenschicht; (b) HRTEM-Aufnahme der $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ -Schicht; (c) EDP von der $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ -Schicht.	133
Abbildung 84:	REM-Aufnahmen einer Gasseparationsmembran mit $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ -Funktionsschicht (800 °C) auf der mesoporösen $6\text{La-Al}_2\text{O}_3$ -Zwischenschicht: Defekt- und rissfreie $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ -Schicht-Oberfläche in (a)-(d); die Bruchfläche der Membran zeigt in (e)-(f) eine gleichmäßig aufgetragene, defektfreie $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ -Schicht mit einer Dicke von über 150 nm.....	134
Abbildung 85:	Qualitativer Graph der dickenabhängigen Freien Energie eines Films aus Diblock-Copolymeren nach [174]; je nach Anfangsdicke des Films ändert sich die Topographie infolge der Wechselwirkungen der ungleichen Polymerblöcken im Film.....	136
Abbildung 86:	(a) Ergebnisgraph der Einzelgasmessungen an einer Gasseparationsmembran mit SiO_2 -Funktionsschicht (500 °C) in Abhängigkeit von der Messtemperatur (21-200 °C) und (b) die dazugehörigen Arrheniusgraphen der temperaturabhängigen He- und H_2 -Permeationen.	138
Abbildung 87:	(a) Ergebnisgraph der Einzelgasmessung (He , H_2 , CO_2 , N_2) an einer Gastrennmembran mit SiO_2 -Funktionsschicht (800 °C) und (b) Evolution der Permeationen in Abhängigkeit von der Kalzinierungstemperatur (400-800 °C) einer Gasseparationsmembran mit SiO_2 -Funktionsschicht.....	139
Abbildung 88:	(a) Ergebnisgraph der Einzelgasmessungen an einer Gasseparationsmembran mit NiO-SiO_2 -Funktionsschicht (500 °C) in Abhängigkeit von der Messtemperatur (21-200 °C) und (b) der dazugehörigen Arrheniusgraphen der temperaturabhängigen He- und H_2 -Permeationen.....	140
Abbildung 89:	Ergebnisgraph der Einzelgasmessung (He , H_2 , CO_2 , N_2) an einer Gastrennmembran mit NiO-SiO_2 -Funktionsschicht (800 °C).	141
Abbildung 90:	(a) Ergebnisgraph der Einzelgasmessungen an einer Gasseparationsmembran mit $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ -Funktionsschicht (500 °C) in Abhängigkeit von der Messtemperatur (21-200 °C) und (b) der dazugehörigen Arrheniusgraphen der temperaturabhängigen He- und H_2 -Permeationen.....	142
Abbildung 91:	Ergebnisgraph der Einzelgasmessungen an einer Gastrennmembran mit $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ -Funktionsschicht (800 °C).	143

Abbildung 92:	Ergebnisgraphen der Einzelgasmessungen an Gasseparationsmembranen mit bei (a) 500 und (b) 800 °C kalzinierten $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ -Funktionsschicht.	144
Abbildung 93:	Ergebnisgraphen der Einzelgasmessungen an Gasseparationsmembranen mit bei (a) 500 und (b) 800 °C kalzinierten $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ -Funktionsschicht.	145
Abbildung 94:	Permeationsergebnisse der Einzelgasmessungen mit RTP- SiO_2 -Gasseparationsmembranen (500 °C).	146
Abbildung 95:	Schliffbild der verwendeten metallgestützten Substrateinheit bestehend aus (1) einem 316L-Substrat, (2) einer tauchbeschichteten makroporösen 1.4845-Schicht und (3) einer tauchbeschichteten makroporösen 8YSZ-Schicht.	151
Abbildung 96:	Alle Herstellungsschritte einer metallgestützten Gasseparationsmembran.	152
Abbildung 97:	Eine metallgestützte Gasseparationsmembran besitzt auf dem metallischen 316L-Substrat eine (a) makroporöse, 250-300 µm dicke 1.4845-Schicht, eine (b) makroporöse, 15 µm dicke 8YSZ-Schicht, eine (c) mesoporöse, 3 µm dicke $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Sol-Gel-Schicht und eine (d) mikroporöse, 25-30 nm dicke SiO_2 -basierte Funktionsschicht.	153
Abbildung 98:	Schichtverbund einer hybriden metallisch-keramischen Gasseparationsmembran.	154
Abbildung 99:	REM-Oberflächenaufnahmen der SiO_2 -Funktionsschicht einer metallgestützten Gasseparationsmembran bei niedriger (a) und hoher (b) Vergrößerung.	155
Abbildung 100:	REM-Aufnahmen der Oberfläche der metallgestützten Gasseparationsmembran mit NiO-SiO_2 -Funktionsschicht: In der Übersicht (a)-(b) sind dunkle sowie helle Bereich zu erkennen; in der Detailaufnahme eines dunklen Bereichs in (c)-(d) sind keine Auffälligkeiten zu beobachten. Die Detailaufnahme eines hellen Bereichs in (e)-(f) zeigt Entnetzungsdomänen.	156
Abbildung 101:	Permeationsergebnisse von metallgestützten Gasseparationsmembranen mit (a) SiO_2 -Funktionsschicht, (b) NiO-SiO_2 -Funktionsschicht und (c) $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ -Funktionsschicht.	157

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Anwendungsgebiete von verschiedenen Trennprozessen (in Anlehnung an Mulder [33]).....	13
Tabelle 2:	Theoretische Knudsen-Selektivitäten von einigen Gaspartnern.	15
Tabelle 3:	Kinetische Durchmesser und Molekülmassen ausgewählter Gase [47].	16
Tabelle 4:	Beispiele für SiO ₂ -basierte Membranen aus der Literatur.....	30
Tabelle 5:	Übersicht über die molaren Verhältnisse der TiO ₂ /ZrO ₂ -Sole.	37
Tabelle 6:	Übersicht über die molaren Verhältnisse bei der Untersuchung des Einflusses der Inhibitormenge (DEA) bei TiO ₂ /ZrO ₂ = 1/1.	38
Tabelle 7:	Übersicht über die molaren Verhältnisse der reinen und dotierten SiO ₂ -Solen.....	40
Tabelle 8:	Parameter der Tauchbeschichtung in Abhängigkeit des zu beschichtenden Sols.	41
Tabelle 9:	Sechs Typen der Physisorptionsisothermen nach der BDDT-Klassifizierung.....	47
Tabelle 10:	Zusammenfassung der Porengröße d_p , des Porenvolumens V_P und der spezifischen Oberfläche S_{BET} von γ -Al ₂ O ₃ -Pulver in Abhängigkeit der Kalzinierungstemperatur von 400-600 und 800 °C.....	62
Tabelle 11:	Zusammenfassung der Porengröße d_p , des Porenvolumens V_P und der spezifischen Oberfläche S_{BET} von γ -Al ₂ O ₃ -Pulver und 6La-Al ₂ O ₃ in Abhängigkeit von der Kalzinierungstemperatur von 400 und 800 °C.	63
Tabelle 12:	Zusammenfassung der Permeationswerte und Permselektivitäten der Einzelgasmessungen mit He, H ₂ , CO ₂ und N ₂ an einer Al ₂ O ₃ -Membran (α -Al ₂ O ₃ -Substrat mit γ -Al ₂ O ₃ -Schicht) bei Messtemperaturen zwischen 21 und 200 °C.	67
Tabelle 13:	Zusammenfassung der Permeationswerte und Permselektivitäten der Einzelgasmessungen mit He, H ₂ , CO ₂ und N ₂ an Al ₂ O ₃ -Membranen mit γ -Al ₂ O ₃ - bzw. 6La-Al ₂ O ₃ -Schicht (jeweils bei 600 und 800 °C kalzinieren) bei konstanter Messtemperatur von 150 °C.	68
Tabelle 14:	Zusammenfassung der Poreneigenschaften der TiO ₂ /ZrO ₂ -Sol-Gel-Pulver in Abhängigkeit der Kalzinierungstemperatur von 400-600 °C.	75
Tabelle 15:	Zusammenfassung von repräsentativen Permeationswerten von gemessenen TiO ₂ /ZrO ₂ -Membranen.	90
Tabelle 16:	Zusammenfassung der Permeationswerte und Permselektivitäten von Membranen mit Ti _{0,5} Zr _{0,5} O ₂ -Funktionsschicht in Abhängigkeit der Kalzinierungstemperatur von 400-700 °C.....	92
Tabelle 17:	Zusammenfassung der Poreneigenschaften der Ti _{0,5} Zr _{0,5} O ₂ -Sol-Gel-Pulver mit Prekursor/Inhibitor-Verhältnissen von 1/1,5 und 1/0,5.	97
Tabelle 18:	Permeationswerte von zwei Membranen mit Ti _{0,5} Zr _{0,5} O ₂ -Funktionsschicht und einem Prekursor/Inhibitor-Verhältnis von 1/0,5.....	100
Tabelle 19:	Resultierende Koordination eines Kations sowie der Struktur von Kationen-Anionen-Bindung in Abhängigkeit des Radienverhältnisses der Ionen.	103

Tabellenverzeichnis

Tabelle 20:	Zusammenfassung der Poreneigenschaften von SiO ₂ -basierten Sol-Gel-Pulvern (500 °C).	110
Tabelle 21:	Zusammenfassung der Permeationsraten und Permselektivitäten von Gasseparationsmembranen mit bei 500 bzw. 800 °C kalzinierten SiO ₂ -Funktionsschichten.	139
Tabelle 22:	Zusammenfassung der Permeationsraten und Permselektivitäten von Gasseparationsmembranen mit bei 500 bzw. 800 °C kalzinierten NiO-SiO ₂ -Funktionsschichten.	141
Tabelle 23:	Zusammenfassung der Permeationsraten und Permselektivitäten von Gasseparationsmembranen mit bei 500 bzw. 800 °C kalzinierten Co ₃ O ₄ -SiO ₂ -Funktionsschichten.	143
Tabelle 24:	Zusammenfassung der Permeationsraten und Permselektivitäten von Gasseparationsmembranen mit bei 500 bzw. 800 °C kalzinierten ZrO ₂ -SiO ₂ -Funktionsschichten.	144
Tabelle 25:	Zusammenfassung der Permeationsraten und Permselektivitäten von Gasseparationsmembranen mit bei 500 bzw. 800 °C kalzinierten TiO ₂ -SiO ₂ -Funktionsschichten.	145
Tabelle 26:	Zusammenfassung der Permeationsraten und Permselektivitäten der RTP-SiO ₂ -Gasseparationsmembranen.	147
Tabelle 27:	Zusammenfassung der Permeationsraten und Permselektivitäten der metallgestützten Gasseparationsmembranen mit SiO ₂ -, NiO-SiO ₂ und Co ₃ O ₄ -SiO ₂ -Funktionsschicht.	158

Symbolverzeichnis

A	m	Fläche
d	nm	Netzebenenabstand eines Atomgitters
D	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	Diffusionskonstante
d_p	m	Porengröße
E_a	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	Scheinbare Aktivierungsenergie
E_m	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	Mobilitätsenergie
F	$\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{Pa}^{-1}$ bzw. $\text{ml} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{bar}^{-1}$	Permeation
F_{Kn}	$\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{Pa}^{-1}$	Knudsen-Permeation
F_{viskos}	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$	Poiseuille-Permeation
g	$\text{m} \cdot \text{s}^{-2}$	Gravitationskonstante
h	m	Schichtdicke
h_c	m	Kritische Schichtdicke
J	$\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ bzw. $\text{ml} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$	Durchfluss
k_B	$\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$	Boltzmannkonstante
K_{IC}	$\text{MPa} \cdot \text{m}^{-2}$	Bruchzähigkeit
L_a	m	Dicke der Adhäsionsschicht
M	$\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$	Molekülmasse
m	g	Masse
n		Grad des betrachteten Beugungsmaximums als ganze Zahl
N_A		Avogadro-Konstante
p_0	bar bzw. Pa	Sättigungsdampfdruck
P_m	Pa	Mittlerer Druck
Q_{st}	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	Isosterische Adsorptionswärme
R	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	Allgemeine Gaskonstante
r	m	Hydrodynamischer Radius
\bar{r}	m	Modale Porenradius
r_k	m	Kelvin-Radius
s	$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	Spezifische Oberfläche
T	K	Absolute Temperatur

Symbolverzeichnis

t	s	Zeit
T_{Kalz}	°C	Kalzinierungstemperatur
U	$m \cdot s^{-1}$	Substratziegeschwindigkeit
V	m^3	Volumen
\bar{v}	$m \cdot s^{-1}$	Durchschnittliche Molekülgeschwindigkeit
V_{ads}	$cm^3 \cdot g^{-1}$	Adsorbiertes Gasvolumen pro Masse eines Feststoffes
V_m	cm^3	Gasvolumen zur Ausbildung einer Monomolekularschicht
V_O	cm^3	Molares Volumen eines Gases
V_P	$ml \cdot g^{-1}$	(Totales) Porenvolumen
x, y	mol	Stoffmengenanteil
\emptyset	m	Durchmesser
α		Separationsfaktor
$\alpha_{Knudsen}$		Knudsen-Selektivität
β	°	Kontaktwinkel zwischen Sol und Substratoberfläche
γ_{LV}	$N \cdot m^{-1}$	Oberflächenspannung des Sols (liquid) gegenüber der Umgebungsatmosphäre (vapor)
ε	%	Porosität
η	$N \cdot s \cdot m^{-2}$ bzw. $kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-1}$	Dynamische Viskosität
θ	°	Einfallswinkel einer Strahlung gegenüber der Netzebene
θ_{KW}	°	Kontaktwinkel
λ	nm	Wellenlänge einer Strahlung
χ		Elektronegativität
μ_p, μ_{Kn}		Formfaktoren (= $1/z$)
ρ	$kg \cdot m^{-3}$	Dichte
σ	$N \cdot m^{-2}$	Spannung
σ_{Ads}	m^2	Von einem einzigen adsorbierten Gasmolekül besetzte Fläche
τ		Gewundenheit (Komplexität der Struktur)

Abkürzungsverzeichnis

IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
6La-Al ₂ O ₃	6 Mol-% Lanthan stabilisiertes Al ₂ O ₃
8YSZ	8 Mol-%-Yttriumoxid stabilisiertes Zirkonoxid
ASU	Air Separation Unit (Luftzerlegungseinheit)
ATSB	Aluminium-tri-sec-butoxid
BET	Brunauer, Emmett und Teller
BJH	Barrett, Joyner und Halunder
BSE	Backscattered Electrons (Rückstreuelektroden)
bspw.	beispielsweise
CCS	Carbon Capture and Storage
CVD	Chemical Vapor Deposition (chemische Gasphasenabscheidung)
DCCA	Drying Chemical Controlling Additive (chemische Trocknungshilfe)
DEA	Diethanolamin
DFM	Durchflussmesser
DLS	Dynamische Lichtstreuung
DTA	Differential-Thermoanalyse
DTG	Differential-Thermogravimetrie
EDP	Electron Diffraction Pattern (Elektronenbeugungsbild)
ER-C	Ernst-Ruska-Centrum
EtOH	Ethanol
Fa.	Firma
FIB	Focused Ion Beam
FZJ	Forschungszentrum Jülich
GuD	Gas- und Dampf
HRTM	High-Resolution-Transmissionselektronenmikroskop
IEA	International Energy Agency (Internationale Energieagentur)
IEF	Institut für Energieforschung
IGCC	Integrated Gasification Combined Circle
IKTS	Institut für keramische Technologien und Systeme
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
MEA	Monoethanolamin

METPORE	Nano-structured Ceramic and <u>Metal Supported</u> Membranes for Gas Separation – Nanostrukturierte, metallgetragene Keramikmembranen für die Gastrennung
MF	Mikrofiltration
MTES	Methyltriethoxysilan
MW	Molekulargewicht
NF	Nanofiltration
PVA	Polyvinylalkohol
REM	Rasterelektronenmikroskop
RO	Reverse Osmosis (Umkehrosmose)
RTP	Rapid Thermal Processing
SE	Sekundärelektronen
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TEOS	Tetraethylorthosilikat
TG	Thermogravimetrie
TNP	Titanium(IV)-n-Propoxid
UF	Ultrafiltration
usw.	und so weiter
vgl.	vergleiche
XRD	X-Ray Diffraction (Röntgendiffraktometrie)
z.B.	zum Beispiel
ZCH	Zentralabteilung für chemische Analysen
ZNP	Zirkonium(IV)-n-Propoxid

1 Einleitung und Zielstellung

Kraftwerke auf Basis der Verbrennung fossiler Brennstoffe stellen derzeit weltweit den größten Teil an Elektrizität bereit [1]. In Bezug auf die Energiewandlung wird bei der Verbrennung Kohlendioxid (CO_2) gebildet, das am Ende des Kraftwerksprozesses in die Atmosphäre emittiert wird. Nach derzeitigem Standpunkt ist davon auszugehen, dass es dort einen treibhausähnlichen Effekt bewirkt und zur globalen Klimaerwärmung beiträgt. Bereits heute steuern die fossilen Kraftwerke insgesamt über ein Drittel zum gesamten CO_2 -Ausstoß bei [2], und die Zahl an neuen fossilen Kraftwerken wird in naher Zukunft infolge des steigenden weltweiten Energiebedarfs weiter zunehmen. Der wachsende Anteil an erneuerbaren Energien sowie die Steigerung der Kraftwerkseffizienz werden diesen Anstieg nicht auffangen können. Folglich besteht zur Minderung der CO_2 -Emissionen kurz- und mittelfristig realisierbarer Handlungsbedarf.

In fortschrittlichen fossilen Kraftwerken werden Maßnahmen zur CO_2 -Emissionsreduzierung bzw. -vermeidung angestrebt, die gleichzeitig einen möglichst hohen Wirkungsgrad des Kraftwerks sichern. Eine aussichtsreiche Strategie umfasst die Abscheidung des CO_2 aus dem Kraftwerksprozess und die anschließende Speicherung, was allgemein als CCS (Carbon Capture and Storage) bekannt ist. Die Integration von Abtrenntechnologien können prinzipiell in die unterschiedlichen Verfahren Post-Combustion-Prozess, Pre-Combustion-Prozess und Oxyfuel-Combustion-Prozess eingeteilt werden. Bei dem Post-Combustion-Prozess wird das CO_2 aus dem Rauchgasstrom eines konventionellen fossilen Kraftwerks abgetrennt. Das Prinzip des Pre-Combustion-Prozesses umfasst die Vergasung von Kohle und die anschließende Separation des CO_2 aus dem resultierenden Gasstrom. Beim Oxyfuel-Combustion-Prozess wird die Verbrennung des Brennstoffs mit reinem Sauerstoff durchgeführt, so dass direkt ein CO_2 -reiches Abgas entsteht.

Bereits industriell bewährte Aminwäschen können zur CO_2 -Abtrennung eingesetzt werden. Diese unterliegen jedoch prozessbedingt einem hohen Energieaufwand und sind hinsichtlich des Recyclings der hohen Menge des giftigen Lösungsmittels kostenintensiv. Dagegen bietet der Einsatz der Membrantechnologie das Potential zur CO_2 -Abtrennung mit deutlich geringeren Wirkungsgradverlusten. Zusätzlich entfällt der Gebrauch großer Massen an toxologischer Hilfsmedien für den Trennprozess. Für Gastrennungsanwendungen bestehen zwar bereits Polymermembranen, diese können jedoch nur bei relativ niedrigen Temperaturen eingesetzt werden und weisen noch Forschungsbedarf zur Erhöhung der Trenngrade auf. Anorganische mikroporöse Membranen bieten dagegen in der Regel eine hohe chemische und thermische Beständigkeit und sind attraktive Alternativen im Hinblick auf die H_2/CO_2 -Trennung.

Zur Entwicklung von mikroporösen Keramikmembranen für die Abtrennung von CO_2 in fossilen Kraftwerken wurde im Jahr 2007 das Forschungsprojekt METPORE (Nanostrukturierte, metallgetragene Keramikmembranen für die Gastrennung in fossilen Kraftwerken – Nanostructured Ceramic and Metal Supported Membranes for Gas Separation) gestartet. Gesamtziel

des Forschungsvorhabens ist die Herstellung und Charakterisierung von mikroporösen anorganischen Gastrennmembranen zur Trennung von H_2/CO_2 bzw. CO_2/N_2 , die von metallischen Trägerstrukturen gestützt werden. Ein Metallsubstrat bietet gegenüber einem keramischen Träger den Vorteil, dass einfachere Verbindungsmöglichkeiten von einzelnen Membranen zu Modulen durch Fügeverfahren wie Löten oder Schweißen eingesetzt werden können. Zusätzlich verspricht ein metallisches Substrat erhöhte mechanische Stabilität der Gesamtmembran im Fertigungsprozess sowie im Betrieb. Die Herausforderung besteht aus der Übertragung einer mikroporösen Membranfunktionsschicht auf ein grobporöses metallisches Substrat. Dazu sind mehrere Zwischenschichten erforderlich, um einen Übergang hinsichtlich des Porengrößenunterschieds sowie der Schichtdicke von der dünnen Funktionsschicht zur tragenden Struktur zu schaffen. Weiterhin sollen sie die Oberflächenbeschaffenheit sukzessiv verbessern, um schließlich eine fehlerfreie Abscheidung der Membranschicht zu gewährleisten. Zur Reduzierung des Durchflusswiderstandes der Membranfunktionsschicht ist eine Schichtdicke von unter 100 nm angestrebt. Aus der Literatur sind für die Herstellung solcher Membranschichten Abscheidungsmethoden wie die chemische Gasphasenabscheidung (CVD) oder die Sol-Gel-Route bekannt, wobei letzteres aufgrund des unkomplizierten Abscheidungsprozesses die einfachere Beschichtungsmethodik darstellt. Anorganische Sol-Gel-Materialien auf Basis $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ sowie metalldotierte SiO_2 stellen attraktive Kandidaten als stabile mikroporöse Membranschichten zur Trennung von H_2/CO_2 in fossilen Kraftwerken dar.

Die Membranentwicklung wurde in zwei Aufgabenbereiche unterteilt, die einerseits die Herstellung und Charakterisierung der Substrateinheit und andererseits diese der Sol-Gel-Schichten umfassen. Die Entwicklung der metallgestützten Trägereinheit wurde im Rahmen der Doktorarbeit von Brands durchgeführt [3]. Untersuchungsschwerpunkt war dort die Herstellung einer Substrateinheit, die aus einem Stahlsubstrat, einer Stahlzwischen- und einer stabilisierten ZrO_2 -Zwischenschicht besteht. Diese soll den Anforderungen einer fehlerfreien Auftragung der darauf folgenden Sol-Gel-Schichten genügen. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit soll auf die metallgestützte Trägereinheit eine Al_2O_3 -Sol-Gel-Zwischenschicht und die Sol-Gel-Membranfunktionsschicht auf Basis von $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ sowie SiO_2 abgeschieden werden.

Ziel dieser Arbeit ist es, keramik- und metallgestützte mikroporöse Funktionsschichten über das Sol-Gel-Verfahren herzustellen und das Potential für den Einsatz als Gasseparationsmembran im Pre-Combustion-Prozess für die Trennung von H_2/CO_2 zu untersuchen. Als geeignet gelten die Funktionsschichten, die eine H_2/CO_2 -Selektivität über 30 aufweisen und unter den Bedingungen des Gasstroms im Kraftwerk stabil sind. Die Permeationsraten sind dabei nicht zu vernachlässigen, da sie einen direkten Einfluss auf die notwendige Membranfläche haben. Im Hinblick auf die Materialauswahl und des Membranaufbaus leiten sich aus dieser Zielsetzung drei wesentliche Aufgabenstellungen ab.

Der erste Schwerpunkt dieser Arbeit liegt auf der Herstellung von Membranfunktionsschichten auf $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ -Basis. Als repräsentative Zusammensetzungen sollen TiO_2 , $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2 = 4/1$, $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2 = 1/1$, $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2 = 1/4$ und ZrO_2 gewählt werden. Die Herstellung nanopartikulärer Sole

soll mithilfe der Polymerroute des Sol-Gel-Verfahrens durchgeführt werden. Für die Abscheidung der Sole hat sich die Tauchbeschichtung als geeignet erwiesen. Für die Untersuchung der Funktionsschichten sollen Substrateinheiten aus α - Al_2O_3 -Substrat und γ - Al_2O_3 -Sol-Gel-Zwischenschichten dienen, die in der Literatur gute Beschichtungsergebnisse gezeigt haben, so dass von ihnen kein negativer Einfluss auf die Funktionsschichten angenommen wird. Die Untersuchung der $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ -Materialien umfasst die Charakterisierung der Sole zur Beurteilung der Beschichtungseigenschaften, der Xerogele/Pulver zur Herausarbeitung der Materialeigenschaften sowie der Funktionsschichten zur Beurteilung der Schichtqualität. Die Leistungsdaten sollen im Hinblick auf Permeations- und Trenneigenschaften durch Einzelgasmessungen ermittelt werden.

Der zweite Schwerpunkt dieser Arbeit liegt in der Entwicklung von stabilisierten SiO_2 -Sol-Gel-Materialien. Wie aus der Literatur bekannt ist, weisen SiO_2 -Membranen gute Leistungsdaten hinsichtlich der Trennung von H_2/CO_2 auf. Jedoch ist die Stabilität gegenüber hydrothermalen Bedingungen begrenzt, die eine Verdichtung und Degradation der SiO_2 -Membran zur Folge hat. Die Dotierung von metallischen Elementen bzw. ihrer Oxidform ist ein Ansatz zur Steigerung der Stabilität. Nach diesem Ansatz sollen SiO_2 -Membranschichten, die mit Ni, Co, Zr und Ti dotiert sind, über die Polymerroute des Sol-Gel-Verfahrens hergestellt werden. Die Untersuchungen beinhalten analog zum $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ -System die Charakterisierung der Sole, Xerogele, Pulver und Funktionsschichten. Die Leistungsdaten der SiO_2 -basierten Sol-Gel-Materialien sollen mithilfe von Einzelgasmessungen bewertet werden.

Der dritte Schwerpunkt umfasst die Übertragung von Membranfunktionsschichten, die sich in den vorherigen Untersuchungen bewährt haben, auf metallgestützte Trägereinheiten. Im Vordergrund steht die Beurteilung der Schichtqualität der abgeschiedenen Funktionsschichten sowie die Ermittlung der Leistungsdaten mithilfe von Einzelgasmessungen.

Als Träger für die Funktionsschichten sollen aufgrund der guten Beschichtbarkeit Al_2O_3 -basierte Sol-Gel-Zwischenschichten verwendet werden. Die Charakterisierung und Herstellung dieser Interimsschichten ist als zusätzliche Aufgabe in dieser Arbeit inbegriffen.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Strategien zur CO₂-Abtrennung in fossilen Kraftwerken

Zur Deckung des weltweiten Energiebedarfs werden heutzutage über 80 % fossil befeuerte Kraftwerke zur Energieerzeugung eingesetzt [1, 4, 5]. Laut der International Energy Agency (IEA) wird sich dieser Trend in den nächsten Jahrzehnten verstärkt fortsetzen [2]. Bei der Verbrennung der Energieträger Kohle, Erdgas und Erdöl werden große Mengen des Treibhausgases Kohlendioxid (CO₂) ausgestoßen (geschätzte Emissionswerte in Megatonnen CO₂/Jahr nach [6]: Kohle: 6276-6780, Erdgas: Gas: 1294-1689, Öl: 985-992). Diese Mengen entsprechen ca. 40 % der CO₂-Gesamtemission [7]. Das freigesetzte CO₂ steigt in die Atmosphäre und bewirkt aufgrund seiner Eigenschaften einen treibhausähnlichen Effekt. Dieser Effekt führt u.a. zur globalen Erderwärmung, wofür neben Methan (CH₄) das CO₂ als Hauptverantwortlicher heranzuziehen ist [8-10].

Für die Verringerung des CO₂-Ausstoßes bestehen verschiedene Möglichkeiten. Neben der Umstellung auf alternative Energieerzeuger (wie Nuklear-, Wasser-, Wind- und Sonnenenergie), der Erhöhung der Kraftwerkseffizienz sowie der Umsetzung von Energieeinsparung wird die Abtrennung und Speicherung des CO₂ diskutiert [11]. In den letzten Jahren nehmen die hierfür eingesetzten CCS-Technologien (Carbon Capture and Storage – CSS) stetig an Bedeutung zu, da sie ein Mittel für eine kostenarme Überführung in eine nachhaltige kohlenstoffarme Energiezukunft sind [12, 13].

Die Abtrennung des CO₂ aus den Kraftwerksprozessen setzt eine permanente und sichere Speicherung bzw. eine angemessene Weiterverarbeitung voraus. Handlungsmöglichkeiten wie die geologische und ozeanische CO₂-Einlagerung [5, 14-16], die Nutzung von CO₂ in chemischen Prozessen [16-19], die Verwendung und anschließende Speicherung des CO₂ bei Ölfördertechniken (enhanced oil recovery) [5, 16, 20, 21], die Erhaltung und Aufforstung von Wäldern sowie der Aufbau großflächiger Algenzuchtungen zur Kohlenstoffadsorption und -bindung [16, 22-24] werden derzeit verstärkt untersucht. Jedoch erfordert die anschließende Nutzung eine hohe Reinheit des CO₂. Auch aus Transportgründen muss das CO₂ möglichst frei von Fremdstoffen sein, um den Energieaufwand für die Verdichtung zu minimieren. Da sich in Verbindung mit Wasser korrosive Kohlensäure entwickeln kann, ist die Trocknung des CO₂ vor dem Verdichtungsprozess notwendig.

Die Integration von CO₂-Abscheidungstechnologien in fossil befeuerten Kraftwerken kann in Pre-Combustion-Capture-Prozessen, Post-Combustion-Prozessen und Oxyfuel-Combustion-Prozessen erfolgen [6, 16, 25-27].

Der Pre-Combustion-Prozess (Brenngasdekarbonisierung)

Bei diesem Konzept besteht das Ziel aus der Bildung von CO_2 aus dem fossilen Energieträger und der anschließenden CO_2 -Abtrennung, bevor der eigentliche Verbrennungsprozess stattfindet (Brenngasdekarbonisierung). Realisiert wird diese Route in einem kombinierten Kraftwerksprozess, der sich aus einem Gas- und Dampf-Prozess (GuD-Prozess) sowie vorgeschalteter Brennstoffvergasung zusammensetzt (Integrated Gasification Combined Cycle – IGCC). Der schematische Aufbau eines Pre-Combustion-Prozesses ist in Abbildung 1 dargestellt. Zunächst reagiert die Kohle bzw. das Erdgas mit Wasserdampf und reinem Sauerstoff, der von einer Luftzerlegungseinheit (Air Separation Unit – ASU) bereitgestellt wird, bei hohem Druck (65 bar) und hoher Temperatur (400-600 °C) [27]. Dieser Prozess wird Kohlevergasung genannt, woraus das sogenannte H_2/CO -reiche Synthesegas resultiert. In einer CO-Shift-Reaktion wird mit Dampf das CO in CO_2 umgesetzt, wonach der CO_2 -Gehalt zwischen 15 und 40 Vol.-% beträgt [27, 28]. Das CO_2 wird von H_2 getrennt, wobei das H_2 z.B. als energiereicher Brennstoff für die weitere Verbrennung genutzt wird. Idealerweise wird schließlich nur Wasserdampf in die Umgebung freigesetzt.

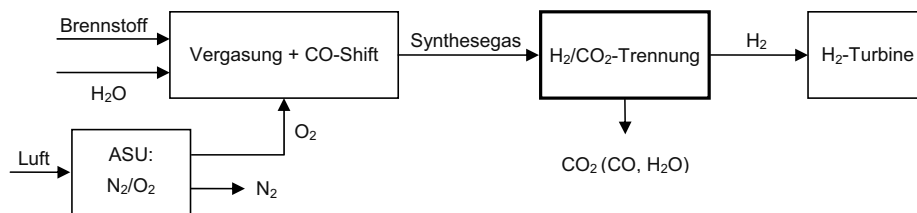


Abbildung 1: Schematische Skizze des Pre-Combustion-Prozesses: Die H_2/CO_2 -Trennung erfolgt aus dem Synthesegas vor der eigentlichen Verbrennung zur Umsetzung in elektrische Energie.

Der Post-Combustion-Prozess (CO_2 -Abscheidung aus dem Rauchgas)

Das Prinzip des Post-Combustion-Prozesses umfasst die Abscheidung des CO_2 aus dem Rauchgas, das bei der Verbrennung des fossilen Kraftstoffs produziert wird. In diesem Prozess wird zunächst durch die Wärme der Kraftstoffverbrennung Wasserdampf erzeugt, der mithilfe einer Dampfturbine zur Stromerzeugung genutzt wird. Nach der Verbrennung befinden sich im Abgasstrom eines herkömmlichen Kohlekraftwerkes ca. 10-15, bei Gaskraftwerken 3-8 Vol.-% CO_2 [25, 27, 29]. Über nachgeschaltete Abtrennvorrichtungen kann das CO_2 aus dem Rauchgas ohne direkten Eingriff in den Kraftwerksprozess abgetrennt werden.

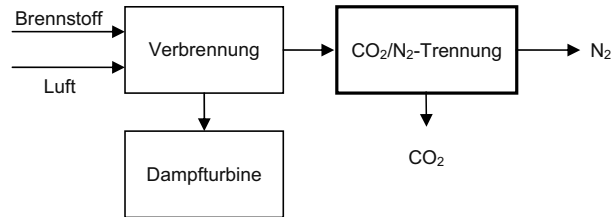


Abbildung 2: Schematische Skizze des Post-Combustion-Prozesses: Die CO₂-Trennung erfolgt aus dem Rauchgasstrom nach der Verbrennung.

Der Oxyfuel-Combustion-Prozess

Bei dieser Route wird der Verbrennungsprozess so gestaltet, dass daraus ein hoch CO₂-konzentrierter Abgasstrom resultiert. Die Verbrennung des fossilen Energieträgers findet mit einer Zusammensetzung aus nahezu reinem Sauerstoff, der mithilfe einer Luftzerlegungseinheit (ASU) bereitgestellt wird, und einem zurückgeführten CO₂-Strom statt. Die Rückleitung eines Teils des CO₂ ist notwendig, um die Verbrennungstemperaturen und somit die hohe Temperaturbeanspruchung der Konstruktionsmaterialien, die sich bei der Befeuerung mit reinem O₂ ergeben würden, zu reduzieren [27]. Der Abgasstrom besteht nach der Verbrennung im Wesentlichen aus CO₂ (über 80 % [11]) und Wasserdampf, welcher relativ leicht über Kondensation abgeschieden werden kann. Nachteilig sind die zusätzlichen Kosten für die Reinigung der Luft, um zu Beginn den notwendigen Reinsauerstoff zu erhalten. Weiterhin stellt die Reaktionsfreudigkeit des Sauerstoffs ein Problem dar, so dass für manche Komponenten aus Korrosionsgründen hochwertigere und somit teurere Materialien erforderlich werden [27, 30].

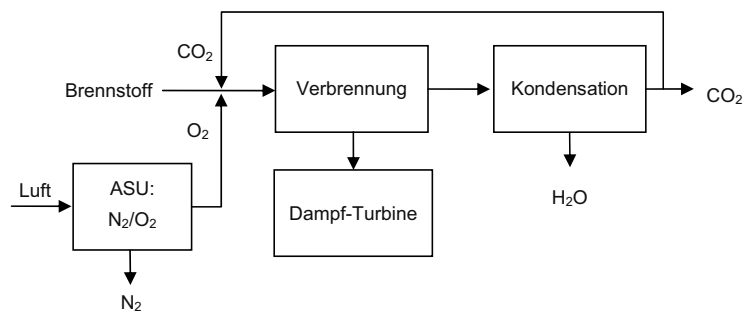


Abbildung 3: Schematische Skizze des Oxyfuel-Combustion-Prozesses: Durch die Verbrennung mit reinem Sauerstoff entsteht ein aus CO₂ und Wasserdampf bestehender Abgasstrom.

Für die CO₂-Abscheidung im Pre-Combustion-Prozess sowie im Post-Combustion-Prozess wird die Strategie der chemischen Lösungsmitteltechnologie sowie der Membrantechnologie verfolgt. Die Lösungsmitteltechnologie beruht auf ein druck- und temperaturabhängiges Adsorptions-/

Desorptionsverfahren des Lösungsmittels zur reversiblen Bindung/Abgabe des CO_2 . Diese Technologie ist für die Gastrennung von CO_2 bereits im industriellen Einsatz (z.B. Erdgasindustrie) und wird in Versuchskraftwerken [31, 32] angewendet. Prozessbedingt ist der Energieaufwand für die Desorption des CO_2 hoch, wodurch folglich der Wirkungsgrad des Kraftwerks gesenkt wird. Zusätzlich werden große Mengen an giftigen Chemikalien wie Monoethanolamin (MEA) benötigt, die aus umweltverträglichen Gründen nur schwer aufzubereiten sind.

Gasseparationsmembranen stellen hierzu eine viel versprechende Alternative dar, da weder hohe Mengen an giftigen Chemikalien noch ein vergleichbar hoher Energiebedarf für den Trennprozess benötigt werden. Sowohl Polymer- als auch Keramikmembranen sind Kandidaten für die CO_2 -Abtrennung, wobei Keramikmembranen aufgrund ihrer thermischen und chemischen Stabilität unter den Einsatzbedingungen im Vorteil sein dürften.

2.2 Membranen

Eine der ersten industriellen Anwendungen von keramischen Membranen erfolgte bei der Trennung von unterschiedlichen Uran-Isotopen über Knudsen-Diffusion [33]. Da der Trennfaktor der gasförmigen Isotope $^{235}\text{UF}_6$ und $^{238}\text{UF}_6$ nur 1,0064 betrug, mussten eine Vielzahl von Trennschritten hintereinander geschaltet werden. Diese Kaskadierung war sehr energieaufwändig und konnte nur aufgrund des militärischen Interesses umgesetzt werden.

Zur Steigerung der Effizienz der Gastrennung wurden im Laufe der Jahre mikroporöse Membranen entwickelt. Ihre Funktionsweise beruht im Wesentlichen auf dem Größenausschluss der Gasmoleküle, wodurch sie deutlich höhere Trenngrade aufweisen können. Gerade bei der Trennung von kleineren Gasteilchen wie z.B. bei der Wasserstoffgewinnung aus Erdgas oder bei der Separation von Helium und Stickstoff finden Membranen heutzutage Anwendung.

2.2.1 Definition

Allgemein kann eine Membran als eine halbdurchlässige Grenzschicht im Sinne einer Barriere zwischen zwei Phasen betrachtet werden [33, 34]. Bei einem Trennprozess befindet sich die Membran zwischen dem Feed (engl: Zufuhr) und dem Permeat (filtrierten Stoff). Die selektive Membranoberfläche ist aus Abdichtungsgründen meist der Feed-Seite zugewendet. Damit die zu trennende Komponente des Feed-Gemischs überhaupt durch die Membran hindurch geht, benötigt sie eine treibende Kraft. Diese Triebkraft hängt von den Umgebungsbedingungen ab und kann durch Unterschiede der Temperatur, des Druckes (Filtration), der Konzentration (Dialyse) sowie der elektrischen Felder, die jeweils zwischen den Phasen herrschen, hervorgerufen werden. Im Fall der Gastrennung mithilfe von porösen Membranen wird die treibende Kraft des

Durchflusses bevorzugt als Druckgradient statt als Konzentrationsgradient beschrieben. [33] Eine schematische Darstellung eines Separationsprozesses wird in Abbildung 4a gezeigt.

Bei Trennprozessen existieren prinzipiell die in Abbildung 4 gezeigten Membrananordnungen: diese werden als Dead-End (a) und Cross-Flow (b) bezeichnet [35]. Im Unterschied zum Cross-Flow-Verfahren verlässt beim Dead-End-Verfahren nur das Permeat das Modul, wobei sich das Retentat auf der Feed-Seite sammelt und mittels Spülung entfernt werden muss. Der hier auftretende Nachteil einer Membranverblockung ist bei der Cross-Flow-Methode nicht gegeben, da die Membranoberfläche kontinuierlich überströmt wird und so kaum Abscheidungen zugelassen werden. Allerdings ist diese Betriebsweise energetisch von größerem Nachteil, da für die Überspülung der Membranfläche Energie verloren geht.

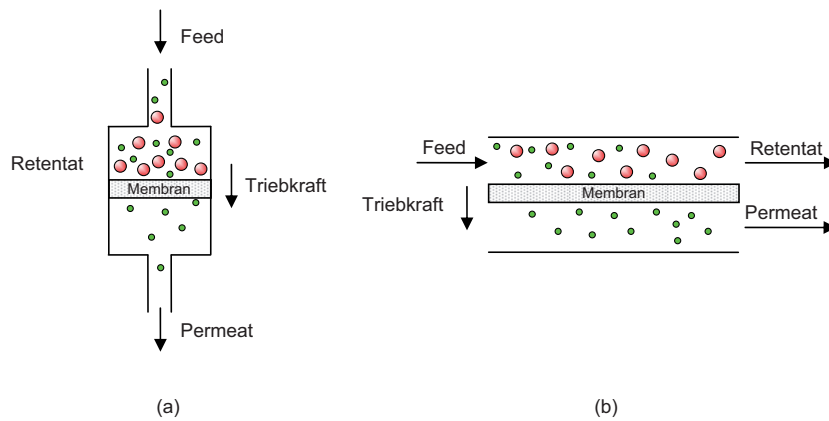


Abbildung 4: Möglichkeiten der Membrananordnung im Trennprozesses: (a) Dead-End- und (b) Cross-Flow-Verfahren.

2.2.2 Anforderungen

An eine Membran werden für die spätere Applikation generell drei Anforderungen gestellt: hohe Selektivität, hohe Permeation und Langzeitstabilität (vgl. Abbildung 5). Die Selektivität drückt allgemein die Fähigkeit aus, in welchem Maß die gewünschte Komponente aus dem Feed-Gemisch getrennt wird. Als Kennzahl wird hier der Separationsfaktor α verwendet. Dieser setzt sich im Fall eines binären Gemischs nach folgender Gleichung zusammen:

$$\alpha = \frac{y_m}{x_m} \cdot \frac{y_n}{x_n} \text{ oder auch anders formuliert } \alpha = \frac{y_m}{1-y_m} \cdot \frac{1-x_n}{x_n} \quad [36-38], \quad (1)$$

wobei m und n die Mischkomponenten und x und y [mol] die Stoffmengenanteile der Komponenten auf der Feed- bzw. Permeat-Seite bezeichnen. Oft wird die Selektivität auch als

Permselektivität (sogenannte ideale Selektivität) angegeben, die einfach durch den Quotienten der Permeationen der jeweiligen Einzelkomponenten bestimmt wird:

$$\alpha = \frac{F_m}{F_n}, [37] \quad (2)$$

mit F_m und F_n als die Permeationen der reinen Komponenten.

Nach der IUPAC-Konvention¹ [39] bezeichnet die Permeation F [$\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{Pa}^{-1}$ bzw. $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$] den drucknormierten Durchfluss J [$\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ bzw. $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$]. Sie ist ein Maß für den Durchsatz des Permeats. Die Permeabilität [$\text{mol}\cdot\text{m}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{Pa}^{-1}$ bzw. $\text{ml}\cdot\text{m}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$] berücksichtigt weiterhin die Dicke der Membranfunktionsschicht, soweit diese bekannt ist. [33, 36]

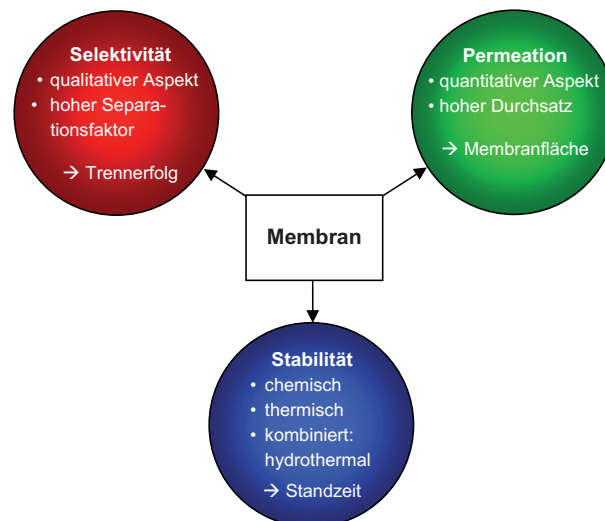


Abbildung 5: Anforderungsprofil an eine Membran.

Aus rein wissenschaftlicher Sicht besitzt die Selektivität den höheren Stellenwert, da sie den tatsächlichen Trennerfolg und die Güte einer Membran widerspiegelt. Im Hinblick auf die spätere kommerzielle Realisierung wird jedoch klar, dass neben dem qualitativen auch der quantitative Aspekt berücksichtigt werden muss. Vom ökonomischen Standpunkt aus sind diesbezüglich auch die Durchflussraten von großer Bedeutung, da sie direkten Einfluss auf die Dimension der Membranfläche haben und somit in Abhängigkeit von der Notwendigkeit über eine klein- oder großtechnische Realisierung entscheiden. Es lassen sich allerdings beide Zielgrößen aufgrund

¹ IUPAC = International Union of Pure and Applied Chemistry.

der intrinsischen Materialeigenschaften nicht gleichzeitig maximieren. Denn werden die Poren einer Membran exakt auf die Größe der Permeat-Komponente verkleinert, vergrößert sich im Gegenzug der Durchflusswiderstand. Folglich kann eine Erhöhung der Selektivität in Form des Separationsfaktors α – innerhalb eines gewissen Spielraums – nur auf Kosten kleinerer Permeationsraten erreicht werden. Dieser Zusammenhang von Selektivität und Permeation ist beispielhaft in Abbildung 6 verdeutlicht. [38, 40]

Die Stabilität der Membran kann hinsichtlich unterschiedlicher Aspekte (z.B. chemisch, thermisch, hydrothermal) angegeben werden. Sie bestimmt die Membraneignung unter den vorgegebenen Einsatzbedingungen und wirkt sich weiterhin auf die Standzeit der Membrananlage aus. Bei weniger stabilen Membranmaterialien könnte der Einsatz theoretisch trotzdem realisiert werden, indem die Umgebungsbedingungen geändert werden, was allerdings wiederum mit entsprechend hohem Aufwand und Kosten verbunden wäre.

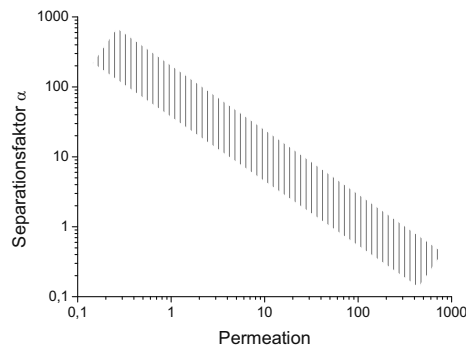


Abbildung 6: Prinzipieller Zusammenhang von Separationsfaktor versus Permeation (in Anlehnung an Burggraaf und Cot [40]).

2.2.3 Charakteristiken

Die drei Membrananforderungen Selektivität, Permeation und Stabilität sind indirekt an Membrancharakteristiken bzw. ermittelbare Größen gekoppelt. Die folgenden Definitionen orientieren sich an den empfohlenen Begriffsbestimmungen der IUPAC [39, 41].

Da die Permeation mit der Selektivität in diametraler Beziehung steht (vgl. Abbildung 6), werden beide durch nahezu die gleichen Größen beeinflusst. Die Mikrostruktur einer Membran ist für die Permeation sowie die Selektivität essentiell und wird primär durch die *Partikel* und deren *Größenverteilung* geprägt. Unterschiedliche Eigenschaften können je nach Größe und Form, Art der Verteilung (homogen oder heterogen) sowie nach der Packungsdichte (Einzelpartikel oder Agglomerate) resultieren. In der Regel wird eine Verteilung der Partikel angegeben, die einer Gaußschen Glockenkurve entspricht.

Die Anordnung und Packungsdichte der Partikel haben weiterhin Einfluss auf die *Porosität* und die Porenstruktur. Die *Porosität* ε ist als das Verhältnis von Porenvolumen V_P zum scheinbaren Gesamtvolumen V (einschließlich Poren) des Pulvers definiert. Die Porenstruktur setzt sich weiterhin aus der Porenbeschaffenheit (Größe und Form), der Gewundenheit, der Verbindung untereinander und der Orientierung zusammen. Die *Porengröße* bzw. *-weite* stellt anschaulich den Abstand zwischen zwei gegenüberliegenden Porenwänden dar. Sie ist allerdings oft schwer zu ermitteln, da die Form meist stark irregulär ist. Die Bestimmung der Porengröße basiert daher auf Modellen mit unterschiedlichen Annahmen der Porenform (z.B. kugelförmig, zylindrisch und schlitzförmig). Da in einem porösen Material die Poren selten gleich groß sind, wird auch hier meist von einer Größenverteilung gesprochen. Weiterhin ist die *spezifische Porenoberfläche* ein wichtiger Kennwert. Sie entspricht der gesamten zugänglichen Oberfläche eines Körpers pro Masseneinheit.

Für die Permeation ist zusätzlich die *Schichtdicke* als Größe essentiell. Durch die Reduzierung der Dicke kann der Flusswiderstand verringert und der Durchsatz gesteigert werden.

2.2.4 Filtrationsverfahren

Je nach Anwendung und entsprechender Größenordnung der Trennmedien werden verschiedene Filtrationsprozesse unterschieden. Einen Überblick über die Anwendungsbereiche bietet hierzu die an Mulder [33] angelehnte Tabelle 1. Bei der *Mikrofiltration* (MF) werden Partikel in der Größenordnung von 5 μm bis zu 100 nm separiert. Das Trennprinzip basiert auf dem Größenausschlussverfahren, das durch entsprechende Porengrößen in der Membran realisiert wird. Membranen für die *Ultrafiltration* (UF) werden für die Separation von Makromolekülen und kleinerer Partikel aus einem Medium eingesetzt und finden bspw. bei der Trinkwasseraufbereitung Anwendung. Die Porengröße dieser UF-Membranen liegt im Bereich zwischen 100 und 10 nm. Die *Nanofiltration* (NF) ist eine weitere Auffächerung des Trennprozesses zwischen Ultrafiltration und Umkehrosmose (RO – Reverse Osmosis), da hier Makromoleküle im Nanometerbereich (10 bis 1 nm) zurückgehalten werden. Für dieses Trennverfahren ist jedoch nicht nur die Größenordnung (Molekulargewicht) der Verbindungen entscheidend, sondern auch die elektrische Ladung und Wertigkeit. Die *Dialysemethoden* und die *Umkehrosmose* umfasst die Trennung von niedermolekularen und atomaren Spezies (< 1 nm); das Ziel ist hierbei die Aufkonzentration der in einer Flüssigkeit gelösten Stoffe. Die *Pervaporation* beschreibt die Trennung von gemischten Flüssigkeiten, wobei eine der Komponenten die Membran bis zur Rückseite durchdringen kann, wo sie anschließend als Permeat verdampft. Bei der *Gasseparation* werden gasförmige Komponenten unterschiedlicher Eigenschaften (z.B. hinsichtlich des kinetischen Moleküldurchmessers, der Polarität, etc.) aus einem Gasgemisch getrennt. [33, 40, 42]

Tabelle 1: Anwendungsgebiete von verschiedenen Trennprozessen (in Anlehnung an Mulder [33]).

	Größenordnung					
Partikelgröße	atomar/ ionisch	nieder- molekular	hoch- molekular	Mikropartikel	Makropartikel	
Mikrometer [µm]		0,001	0,01	0,1	1	10
Nanometer [nm]		1,0	10	100	1000	10.000
Membran- Separations- prozesse		Nanofiltration	Ultrafiltration	Mikrofiltration		
		Elektrodialyse				
		Diffusionsdialyse				
		Umkehrosmose				
		Pervaporation				
		Gasseparation				

Von der Gasseparation werden hinsichtlich der Leistungsdaten in der Regel eine hohe Gasreinheit und große Verarbeitungsmengen erwünscht. Von der Herstellungsseite wird aus diesem Grund eine hohe Fehlstellenfreiheit in den Membranen verlangt, um ungefilterte Permeationen zu vermeiden. Die Dichtungen und Einklebungen stellen bei dem Übergang von der Membran zum Gehäuse eine weitere Herausforderung dar, da dort die größte Wahrscheinlichkeit von ungewolltem Gasaustritt bestehen.

2.2.5 Trennmechanismen und Stofftransport bei Gastrennung

Nach Melin [42] werden „Gaspermeations“-Membranen hinsichtlich des Separationsmechanismus in poröse Membranen, mikroporöse Membranen und dichte Polymermembranen unterteilt (vgl. Abbildung 7). Auf dichte anorganische Membranen wie sauerstoffleitende oder protonenleitende Membranen wird im Rahmen dieser Arbeit nicht eingegangen.

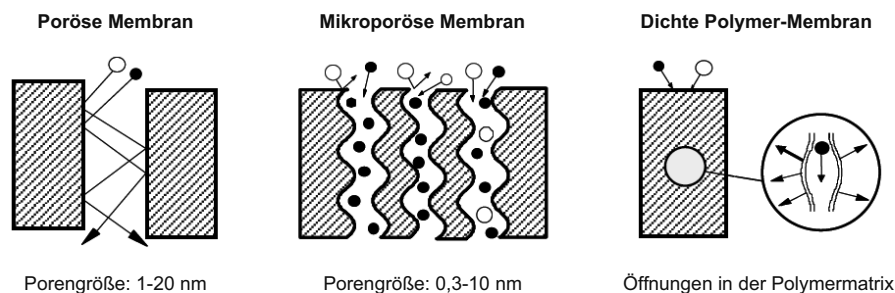


Abbildung 7: Separationsmechanismen bei einer porösen Membran, mikroporösen Membran und einer dichten Polymer-Membranen [43].

Bei *porösen* Materialien hängt die Selektivität von der Porengröße sowie der -form und der Gasart ab. Bei großen Poren (> 50 nm) ist deren Durchmesser größer als die mittlere freie Weglänge² eines Gasteilchens, so dass die Wahrscheinlichkeit höher ist, dass das Teilchen mit einem anderen zusammenstößt als gegen die Porenwand. Wenn keine Wandkollisionen auftreten, bleibt der Gesamtimpuls der Moleküle erhalten. Dieser Transport wird (bei bestehendem transmembranen Druckgradienten) viskoser Fluss genannt, der über das Hagen-Poiseuillesche-Gesetz beschrieben wird: [44]

$$F_{viskos} = \frac{\varepsilon \cdot \mu_p \cdot \bar{r}^2}{8 \cdot R \cdot T \cdot \eta \cdot h} \cdot P_m, \quad (3)$$

wobei F_{viskos} [$\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$] die Poiseuille-Permeation, ε [%] die Porosität, μ_p [-] die reziproke Gewundenheit der Poren ($= 1/\tau$ mit τ als die Komplexität der Struktur), \bar{r} [m] der modale Porenradius, R [$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$] die allgemeine Gaskonstante, T [K] die absolute Temperatur, η [$\text{N} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-2}$] die Gasviskosität, h [m] die Schichtdicke und P_m [Pa] der mittlere Druck über die Membran darstellen. Der viskose Fluss trägt nicht aktiv zur Selektivität bei, dennoch muss der Effekt gerade hinsichtlich einer ungewollten Strömung durch Fehlstellen berücksichtigt werden.

Bei kleinen Poren im Bereich von 1-20 nm findet eine Trennung basierend auf dem Knudsen-Effekt statt. Hier liegt die Porengröße in bzw. unterhalb der Größenordnung der mittleren freien Weglängen, so dass der Impuls vermehrt mit der Porenwand ausgetauscht wird und die Gas-Porenwand-Wechselwirkungen dominieren. Dies bedeutet, dass sich unterschiedliche Moleküle unabhängig voneinander als Funktion der thermischen Beweglichkeit mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten bewegen. Dieser Transport wird Knudsen-Diffusion genannt und lässt sich nach folgender Gleichung beschreiben.

$$F_{Kn} = \frac{2 \cdot \varepsilon \cdot \mu_{Kn} \cdot \bar{v} \cdot \bar{r}}{3 \cdot R \cdot T \cdot h} \quad \text{mit } \bar{v} = \sqrt{\frac{8 \cdot R \cdot T}{\pi \cdot M}} \quad [44], \quad (4)$$

wobei F_{Kn} [$\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{Pa}^{-1}$] die Knudsen-Permeation, μ_{Kn} [-] ein Formfaktor ($= 1/\tau$), \bar{v} [$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$] die durchschnittliche Molekülgeschwindigkeit und M [$\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$] die Molekülmasse des Gases darstellen. Die Permeation in Mesoporen ist temperaturabhängig und nimmt laut obiger Gleichung mit der Wurzel der Temperatur ab. Weiterhin hängt sie umgekehrt proportional von der Wurzel der molaren Masse eines Gases ab. Aufgrund dieser Beziehung können Moleküle mit unterschiedlichen Massen mittels Knudsen-Diffusion nach folgender Gleichung getrennt werden:

$$\alpha_{Knudsen \ a/b} = \sqrt{\frac{M_b}{M_a}} \quad \text{mit } M_b > M_a \quad [43]. \quad (5)$$

² Zurückgelegte Strecke eines Teilchens ohne Wechselwirkung mit anderen Teilchen.

Hier ist zu beachten, dass nicht der Moleküldurchmesser einen Einfluss auf den Gasfluss bzw. Trennung hat, sondern nur die Molekülmasse. Demnach ist es möglich, dass größere Moleküle (z.B. N_2) gegenüber kleineren Molekülen (z.B. CO_2) schneller permeieren (vgl. die Molekülmassen mit den kinetischen Durchmessern der ausgewählten Gase in Tabelle 3). In Tabelle 2 sind die Knudsen-Selektivitäten von einigen Gaspartnern zusammengestellt. Anhand dieser Tabelle wird ersichtlich, dass die Selektivitäten für die meisten Gastrennungsanwendungen zu gering sind.

Tabelle 2: Theoretische Knudsen-Selektivitäten von einigen Gaspartnern.

Gaspartner	He/ N_2	He/ CO_2	H ₂ / N_2	H ₂ / CO_2
Knudsen-Selektivität	2,65	3,32	3,73	4,67

Innerhalb des Bereichs reiner Knudsen-Diffusion ist der Transport zwar druckunabhängig, allerdings ist zu berücksichtigen, dass mit zunehmender transmembraner Druckdifferenz der Knudsen-Bereich verlassen wird, der viskose Anteil am Gesamtfluss in den Poren ansteigt und somit die Selektivität weiter abnimmt. [43]

Aufgrund der kleinen Porendimensionen und der hohen Adsorptionskräfte kann es in dem unteren Größenbereich der Poren zusätzlich zur Kapillarkondensation kommen. Diese erleichterte Kondensation ist imstande, den Transport durch Oberflächendiffusion von kondensierbaren Gasen zu verbessern und zu einer erhöhten Trennung gegenüber nicht kondensierbaren Gasen zu führen. [45]

Mikroporöse Membranen zeichnen sich dadurch aus, dass die Porenabmessungen in der Größenordnung von Molekülabmessungen liegen. Die Porengröße wird meist durch den kinetischen Durchmesser (mithilfe des Lennard-Jones-Potentials) der größten, noch permeierenden Molekülart definiert [45]. Sowohl amorphe (z.B. SiO_2) als auch kristalline (z.B. Zeolithe) Materialien können mikroporöse Eigenschaften besitzen [43]. Burggraaf unterscheidet bei mikroporösen Materialien weiterhin kleine Mikroporen mit $d_p < 0,5$ nm (auch ultramikroporöser Bereich genannt [46]) und große Mikroporen mit $d_p = 1,0-2,0$ nm (supermikroporöser Bereich [46]). [40]

Bei den kleinen Mikroporen liegt ein *totaler Molekular- bzw. Molsiebeeffect* vor, dessen Trennmechanismus auf dem Größenausschluss basiert. Dieser bedeutet anschaulich, dass die größere Gaskomponente aufgrund ihrer Moleküldimension nicht in die „Poren“ eindringen kann, wohingegen die kleinere Komponente eindringt und dort ggf. adsorbiert. Solche Materialien werden vor allem für Trennungen eingesetzt, bei denen höhere Temperaturen vorliegen und eine Selektion durch Adsorptionseffekte zu vernachlässigen ist. Im Idealfall kann mit diesen Membranen eine unendliche Selektivität erreicht werden. Allerdings leiden solche Membranen sehr unter dem Nachteil, dass mit steigender Selektivität die Permeation abnimmt (vgl. Abbildung

6). [40, 43, 45] Wie eng die Porenverteilung einer mikroporösen Membran sein sollte, wird beispielhaft an den nur geringen Unterschieden in den kinetischen Durchmessern der in Tabelle 3 aufgelisteten Gase deutlich.

Tabelle 3: Kinetische Durchmesser und Molekülmassen ausgewählter Gase [47].

	He	H ₂	CO ₂	Ar	O ₂	N ₂	CO	CH ₄
Kinetischer Durchmesser [Å]	2,60	2,89	3,30	3,40	3,46	3,64	3,76	3,80
Molekülmasse [g/mol]	4,00	2,02	44,01	39,95	32,00	28,01	28,01	16,04

Bei den großen Mikroporen spricht man vom *partiellen Molekular- bzw. Molsiebeffekt*. In diesem Fall können alle Gaskomponenten in die Poren eindringen und adsorbieren. Dort existiert ein konkurrierender Stofftransport aufgrund der unterschiedlichen Adsorptionsenergien und Diffusionsgeschwindigkeiten der einzelnen Gaskomponenten. Diese Mechanismen sind beladungs- und temperaturabhängig, wobei bei tiefen Temperaturen die Poren nahezu vollständig besetzt sind und für die Trennung die Beweglichkeit der Moleküle entscheidend ist. Dagegen weisen bei hohen Temperaturen die Moleküle eine hohe Beweglichkeit auf, und der Transport wird durch das jeweilige Sorptionsverhalten limitiert. Allgemein bieten sich Materialien mit großen Mikroporen für Trennanwendungen mit größeren Gasmolekülen an, die sich stark in der Wechselwirkung mit den Porenwänden unterscheiden. [40, 43, 45]

Bei Mikroporen können sich also die Gasmoleküle sowohl an den Porenwänden als auch in der Gasphase befinden. Der Transport wird dann über Oberflächen- und Gasphasendiffusion beschrieben. Bei niedrigen Temperaturen dominiert die Oberflächendiffusion, die sich mit steigender Temperatur der Gasphasendiffusion überlagert und schließlich bei hohen Temperaturen in einen aktivierten Gasphasentransport übergeht. Der aktivierte Transport ist hauptsächlich durch die Zunahme der Permeation als Funktion der Temperatur charakterisiert. Diese Temperaturabhängigkeit wird mittels eines Arrheniusansatzes ausgedrückt: [45, 48]

$$F \propto F_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{R \cdot T}\right) \quad (6)$$

mit E_a [kJ·mol⁻¹] als scheinbare Aktivierungsenergie. E_a wird für jede Gasart empirisch ermittelt, indem die Temperaturabhängigkeit der Permeationen bestimmt wird. E_a setzt sich aus zwei Beiträgen zusammen und kann sowohl positiv als auch negativ sein: [40, 48, 49]

$$E_a = E_m - Q_{st} \quad (7)$$

mit E_m [$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$] als positive Mobilitätsenergie, die die Moleküle für das Springen von der einen zur anderen Seite der Porenwand benötigen [50], und Q_{st} ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) als isosterische Adsorptionswärme (Q_{st} kann über Adsorptionsversuche an Pulvermaterial bestimmt werden). Die Aktivierungsenergie stellt bei der Gaspermeation gleichzeitig ein Qualitätsmerkmal für Membranen dar. Defektfreie, hochqualitative Gasseparationsmembranen funktionieren nach dem Prinzip des aktivierten Gastransports und besitzen somit einen höheren E_a -Wert gegenüber defektbehafteten Membranen mit anteiliger Knudsen-Diffusion. [36, 50] Für hohe E_a -Werte ist ein hoher E_m -Wert aufgrund der Anwesenheit von hochselektiven Poren verantwortlich [50]. Bei hochwertigen Membranschichten liegt der E_a -Wert für H_2 über $10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [49], bei der Betrachtung einer gesamten Membran (mit Substrateinheit) liegt der Wert darunter.

Der Transportprozess bei *dichten* Polymer-Membranen beruht auf dem Lösungs-Diffusions-Mechanismus, der auf Unterschiede in der Sorption und Diffusivität der Gase basiert. Hierbei geht das Permeat durch Öffnungen in der Polymermatrix hindurch (vgl. Abbildung 7). Da in dieser Arbeit nicht weiter auf dichte Polymer-Membranen eingegangen wird, wird für weiterführende Lektüre Melin [51] und Nunes [52] empfohlen.

2.3 Sol-Gel-Prozess

Der Name „Sol-Gel“ ist der Überbegriff für einen Prozess, bei dem sich allgemein ein Sol bei der Trocknung in eine gelartige Substanz umwandelt. Die Sol-Gel-Methode ist geeignet für die Herstellung von dünnen, oxidischen Funktionsschichten, die in Abhängigkeit von den Synthesebedingungen nanoskalige Poren besitzen können [53]. Diese Eigenschaften qualifiziert das Verfahren zur Herstellung von porösen Membranfunktionsschichten mit einer Dicke im Nanometerbereich.

Ein Sol ist eine Untergruppe der kolloidalen Suspensionen und besitzt im Gegensatz zu Aerosolen und Emulsionen das Merkmal, ein flüssiges Medium mit verteilten Teilchen zu sein. Die Teilchen liegen in einer so geringen Größenordnung (1-1000 nm) vor, dass Gravitationskräfte vernachlässigt werden können (d.h. die Teilchen bleiben dispergiert und setzen sich nicht ab) und Wechselwirkungen zwischen den Teilchen durch Van-der-Waals-Kräfte und Oberflächenladungen bestimmt werden. [54, 55]

Der Kern einer Sol-Synthese ist die Reaktion eines (halb-)metallischen Prekursors mit Wasser. Als Prekursor kann entweder ein metallisches Salz oder eine metallisch-organische Verbindung verwendet werden. Oft verwendete metallisch-organische Prekursoren sind Alkoxide und werden aufgrund der guten Prozesskontrolle bevorzugt eingesetzt [55]. Die allgemeine Formel für Alkoxide lautet $\text{M}(\text{OR})_z$ (M entspricht einem Metallion, $\text{OR} = \text{OC}_n\text{H}_{2n+1}$ einer Alkoxygruppe und z der Wertigkeit des Metallions). Beispiele für Alkoxid-Prekursoren sind Tetraethylorthosilikat (TEOS: $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$), Titanium(IV)-Propoxid: $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$, Zirkonium(IV)-Propoxid: $\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ und Aluminium-tri-sec-Butoxid: $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$).

Die Bildung von Teilchen beruht auf der sogenannten anorganischen Polymerisation. Diese setzt sich zusammen aus der Hydrolyse von Monomeren³ und der Kondensation von Monomeren bzw. Oligomeren⁴ zu größeren polymerartigen Komplexen. Zunächst werden bei der Hydrolyse in Abhängigkeit von der Wassermenge und ggf. eines Katalysators alle oder nur anteilig die Alkoxy-Gruppen (OR-Gruppen) durch Hydroxyl-Gruppen (OH-Gruppen) ersetzt. Dieser Austauschvorgang ist ein komplexer Prozess, da sich gleichzeitig teilhydrolysierte Moleküle in der Kondensationsreaktion verbinden können. Die Kondensation erfolgt über Oxolation durch die Bildung von Sauerstoffbrücken und kann zu kontinuierlich wachsenden Molekülen führen. [55] Die allgemeinen Reaktionen der Hydrolyse und Kondensation können nach folgenden Gleichungen beschrieben werden:



In Abhängigkeit der Reaktionsbedingungen und der verwendeten Chemikalien (Prekursoren, Katalysatoren, Wassermenge) kann das Sol entweder dichte Partikel oder polymerartige Cluster/Polymerisate enthalten. In der Sol-Gel-Chemie wird daher bei der Synthese zwischen der Kolloidal- und der Polymerroute unterschieden. Je nach Route weist die hergestellte Sol-Gel-Schicht unterschiedliche mikrostrukturelle Eigenschaften auf. [53, 55, 56]

2.3.1 Kolloidalroute

Die Reaktion der Alkoxid-Prekursoren mit reichlich Wasser kann während der Polymerisation zu einer komplex verästelten Struktur führen. Die Verbindungen sind anlässlich des überstöchiometrischen Wasseranteils komplett hydrolysiert und kondensieren infolgedessen zu dreidimensionalen Partikeln. Ein solches Partikelcluster besitzt eine dichte, kompakte Struktur im Kern und verbleibende OH-Gruppen am Rand. Die gleiche Aufladung der OH-Gruppen an den Partikeloberflächen wirkt jeweils wie eine Schutzhülle und bewahrt sie vor Agglomeration [53].

Gewöhnlich werden kolloidale Sole für die Herstellung von kristallinen, mesoporösen Materialien verwendet. Die Größe der dabei entstehenden Partikel liegt im Bereich von 10-200 nm.

2.3.2 Polymerroute

Bei der Polymerroute befinden sich die Alkoxid-Prekursoren in einer organischen (nicht-wässrigen) Lösung wie z.B. Alkohol. Bei Zugabe einer unterstöchiometrischen Menge an Wasser

³ Niedermolekulare, reaktionsfähige Moleküle.

⁴ Molekül, das aus Einheiten gleicher oder ähnlicher Struktur aufgebaut ist.

werden nicht alle Alkoxy-Gruppen durch Hydroxyl-Gruppen ersetzt. Dies hat zur Folge, dass die Moleküle nur bis zu einem gewissen Ausmaß kondensieren. Unter diesen Bedingungen resultieren nanoskalierte, kurz verästelte Teilchen, die polymerartige Strukturen besitzen. Die Polymerroute wird für die Herstellung von mikroporösen Schichten verwendet, die eine Dicke bis zu 200 nm besitzen. [53, 57]

Übergangsmetall-Alkoxide wie bspw. Ti- und Zr-Verbindungen werden oft als molekulare Prekursoren für Gläser und Keramiken genutzt. Allerdings weisen solche Prekursoren hohe Reaktivitäten [56, 58, 59] aus nachstehenden Gründen auf.

1. Bei den übergangsmetallischen Alkoxiden ist das Übergangsmetallatom M von hoch elektronegativen OR-Gruppen als Liganden umgeben, die es im höchsten Oxidationszustand stabilisieren. Dies bedeutet, dass das Übergangsmetallatom für einen nukleophilen⁵ Angriff (Hydrolyse, Kondensation usw.) die OR-Gruppen bereitwillig freigibt.
2. Die Reaktivität beruht auch auf der niedrigen Elektronegativität von M (z.B. $\chi_{\text{Zr}} = 1,33$ und $\chi_{\text{Ti}} = 1,54$ [60]), das somit sehr elektrophil⁶ und weniger stabil gegen nukleophile Reaktionen wie die Hydrolyse ist.
3. Übergangsmetalle können mehrere Koordinationen besitzen, wobei ein solches Atom mit zunächst ungesättigtem Koordinationszustand über nukleophile Assoziationsmechanismen seine Koordinationszahl erhöhen kann, d.h. es können bis zur maximalen Koordination weitere Liganden andocken. Um solche empfindlichen Prekursoren vor verfrühten oder zu schnell ablaufenden Reaktionen zu schützen, muss der Einfluss der (Umgebungs-)Feuchtigkeit minimiert sowie die Hydrolyse kontrolliert eingeleitet werden. [58, 59]

Zur Herstellung von nanoskaligen Clustern/Polymerisate müssen bei der Synthese mit Übergangsmetall-Alkoxiden folglich die Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen verzögert werden. In den meisten Fällen wird der Precursor chemisch modifiziert, wobei im Grunde ein neuer Precursor hergestellt wird. Ziel ist es, die OR-Gruppen des Precursormoleküls mit elektronegativeren Liganden (teilweise) zu ersetzen, die sich bei der Hydrolyse langsamer (wenn überhaupt) entfernen lassen [58, 59, 61]. Die Modifizierung kann allgemein mithilfe von Alkoholen, Chloriden, Säuren oder Basen, Komplexbildner wie z.B. Alkoholamine, Acetylaceton und organischen Säuren durchgeführt werden [62].

Im Gegensatz zu den Übergangsmetall-Alkoxiden kann die Reaktivität der Silizium-Alkoxide $\text{Si}(\text{OR})_4$ weitestgehend durch die Anpassung von Wasser und des pH-Wertes eingestellt werden [56]. Die Elektronegativität von Si ($\chi_{\text{Si}} = 1,9$ [60]) ist im Vergleich höher und bleibt

⁵ Reaktion, bei der ein negativ geladenes Molekül ein positiv geladenes Atom in einem Molekül angreift.

⁶ Positiv geladener Reaktionspartner (mit stark positiver Partialladung).

aufgrund der Koordination recht stabil. Die relativ einfache Handhabung macht die Silizium-Alkoxide zu den gebräuchlichsten Prekursoren in der Sol-Gel-Entwicklung [59].

2.4 Membranherstellung

2.4.1 Membranaufbau

Eine Membran muss neben einer attraktiven Selektivität auch aus ökonomischen Gründen hohe Permeationsraten aufweisen. Daher wird das Membranmaterial meist nicht als Bulk, sondern in Form einer dünnen Schicht auf einem Träger eingesetzt. Durch die Reduzierung der Membrandicke wird der Weg des Permeats durch die Membran und somit der Durchflusswiderstand verringert.

In der Regel besitzt eine anorganische Gastrennmembran einen asymmetrischen Aufbau, der aus mindestens drei verschiedenen porösen Teilen besteht (vgl. Abbildung 8). Die Bezeichnung der Porenbereiche wurde nach der IUPAC-Definition [39, 41] festgelegt:

1. Makroporös (Porengröße über 50 nm);
2. Mesoporös (Porengröße zwischen 2 und 50 nm);
3. Mikroporös (Porengröße kleiner als 2 nm).

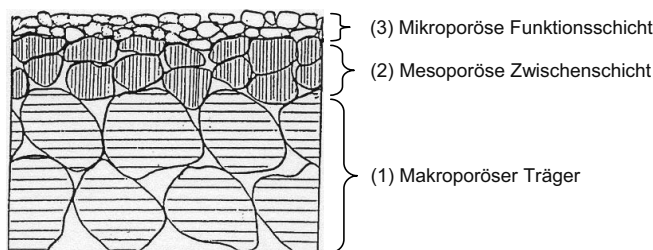


Abbildung 8: Schematische Darstellung einer mehrschichtigen Membran [63].

Die makroporöse Trägerstruktur weist eine Dicke von wenigen Millimetern auf und gibt dem gesamten System die nötige mechanische Stabilität. Die meisten Membranen besitzen ein α - Al_2O_3 - oder ZrO_2 -Substrat, das über Extrusion (bei tubularen Substraten) oder Foliengießen bzw. Vakuumschlickerguß (bei planaren Substraten) hergestellt wird [63, 64].

Substrate aus Keramik zeigen wichtige Eigenschaften wie Festigkeit, Härte, Verschleiß- und Temperaturbeständigkeit sowie eine hohe Stabilität gegenüber Säuren und Basen. Allerdings weisen sie den Nachteil auf, dass sie aufgrund ihrer intrinsischen Materialeigenschaft sehr spröde und somit nicht ausreichend zäh sind, um bspw. Stößen standzuhalten. Metallische

Substrate besitzen dagegen sowohl eine hohe Bruchzähigkeit als auch eine entsprechende Festigkeit, die gerade im Rahmen der Membranfertigung und des Betriebs vorteilhaft sind. Mit der Auswahl einer geeigneten Legierung können auch die Temperatur- und Korrosionsbeständigkeit erhöht werden. Ein weiterer, wesentlicher Vorteil von metallischen Trägern ist die Anwendung von fägetechnischen Verfahren wie Schweißen oder Löten, um einzelne, poröse Membranen in großflächigen Modulen gasdicht einzubauen.

Die mesoporöse Zwischenschicht besitzt meist eine Dicke von 0,5-10 μm und dient zur Überbrückung der unterschiedlichen Größenordnungen der Poren zwischen dem Träger und der Funktionsschicht. Ohne die Zwischenschicht würde bspw. eine Suspension mit kleinen Partikeln (für die Funktionsschicht) leicht in die großen Zwischenräume des Trägers infiltrieren, woraus keine tragende Schicht resultieren könnte. Des Weiteren hat die Zwischenschicht die Funktion, die Oberflächenrauigkeit zu verringern und Fehlstellen zu überdecken, so dass die Funktionsschicht homogen und fehlerfrei aufgetragen werden kann. Die meisten mesoporösen Oxidschichten bestehen aus Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 oder CeO_2 [63], wobei im Fall von Gastrennmembranen aufgrund der einfachen Herstellung und der guten Schichtqualität sehr oft $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Schichten verwendet werden.

Für eine Gastrennmembran ist die mikroporöse Funktionsschicht entscheidend. Für eine einwandfreie Leistung ist es erforderlich, dass diese Schicht weder Defekte noch Inhomogenitäten aufweist. Daher werden in der Praxis oft mehrere Zwischenschichten aufgetragen, die eine fehlerfreie Herstellung der Funktionsschicht gewährleisten [63]. Oft eingesetzte Materialien für mikroporöse Schichten sind Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 und SiO_2 . Die Oxide können zusätzlich dotiert werden, um die thermische und/oder chemische Stabilität zu erhöhen. [65]

Bei der Auftragung der keramischen Schichten muss die Suspension die Substratoberfläche vollständig bedecken. Da allgemein bei der Tauch- und der Rotationsbeschichtung die zu beschichtende Oberfläche komplett benetzt wird, eignen sie sich besonders für die Auftragung der mesoporösen und mikroporösen Schicht [64]. Als eine weitere Abscheidungsmethode für mikroporöse Schichten wird das Chemical Vapor Deposition-Verfahren eingesetzt.

2.4.2 Herstellung von anorganischen Membranschichten über die Sol-Gel-Route

Das allgemeine Verfahren zur Herstellung einer anorganischen Membranschicht mithilfe der Sol-Gel-Methode ist in Abbildung 9 dargestellt. Die Vorgehensweise lässt sich in die folgenden Schritte unterteilen.

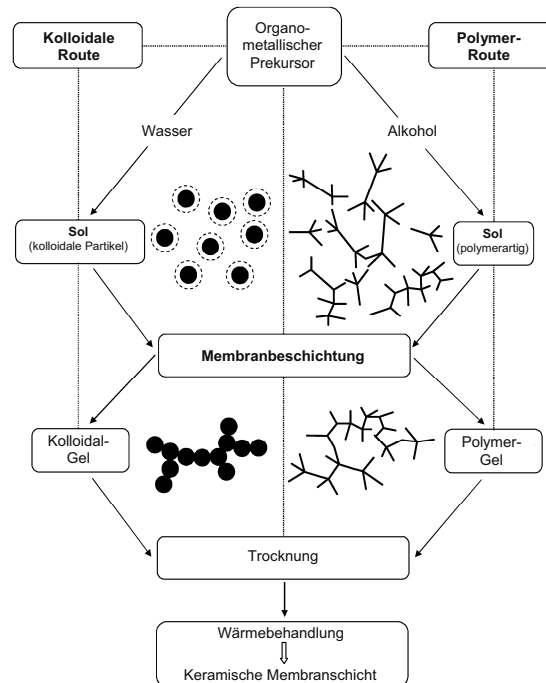


Abbildung 9: Überblick über Sol-Gel-Prozesse für die Herstellung von anorganischen Membranschichten [53].

Sol-Herstellung und -Beschichtung

Der erste Schritt besteht aus der Sol-Herstellung nach der Polymer- oder Kolloidroute (vgl. 2.3.1 und 2.3.2), wobei bei der Wahl der Route die Viskosität und die Partikelgröße des Sols in Abhängigkeit der Beschaffenheit des zu beschichtenden Substrats berücksichtigt werden muss. (Denn es ist kaum realisierbar, nanoskalige Partikel von 5-10 nm, die aus der Polymerroute hervorgehen, auf ein Substrat mit Porendurchmesser von ca. 100 nm ohne Infiltration als kontinuierliche Schicht aufzutragen.) Beim zweiten Schritt wird auf einen Träger das Sol aufgetragen, das durch die anschließende Verdampfung des Lösungsmittels zu gelieren beginnt.

Trocknung der Sol-Gel-Schicht

Der Trocknungsschritt erfolgt in einem Temperaturbereich zwischen 80 und 350 °C und führt zu einer Schicht, die Restorganik enthält. Das Trocknen ist ein schwieriger Prozess, da er aufgrund des Verdampfens des Lösungsmittels mit einer großen Schrumpfung und einhergehender Rissbildung verbunden sein kann. Gründe hierfür beruhen hauptsächlich auf den Kapillarkräften der Flüssigkeit. Besitzt das Gel Kapillaren mit unterschiedlichen Durchmessern, in denen die Flüssigkeit verschieden schnell trocknet, entstehen auf kleinstem Raum hohe Spannungen.

Unterhalb einer kritischen Schichtdicke treten keine Risse auf. Die kritische Schichtdicke hinsichtlich des Rissfortschritts wird für gut haftende Schichten folgendermaßen angegeben [66]:

$$h_c = \left(\frac{K_{IC}}{\sigma \cdot \Omega} \right)^2, \quad (10)$$

wobei h_c [m] die kritische Schichtdicke, K_{IC} [MPa·m²] die Bruchzähigkeit, σ [N·m⁻²] die Spannung, Ω eine Funktion, die vom Verhältnis der Elastizitätsmodule der Schicht und des Substrats abhängt (für gelartige Filme gilt $\Omega \sim 1$), darstellen.

Wärmebehandlung der Sol-Gel-Schicht

Oft ist der Trocknungsprozess bei der nachfolgenden Wärmebehandlung während der Aufheizphase inbegriffen. In diesem Schritt werden bei Temperaturen über 350 °C die restlichen organischen Gruppen ausgebrannt. Die Schicht wird verfestigt und erhält durch die entsprechende Kalzinierung bzw. Sinterung ihre finale Porenstruktur. [53, 67]

Die Kalzinierung der Schicht umfasst das Erhitzen eines Materials bei (im Vergleich zur Sinterung) relativ niedrigen Temperaturen. Ziel ist es, die Organik bzw. das Wasser im Material zu zersetzen und die Schicht einer Temperaturbehandlung zu unterziehen, ohne dass sich die Mikrostruktur signifikant ändert.

Die Sinterung ist ein Verdichtungsprozess in einem Material, dessen Triebkraft allgemein der Energiegewinn aus der Reduzierung der Oberflächenenergie entspricht. Die Sinterprozesse unterscheiden sich bei amorphen und kristallinen Materialien hinsichtlich des Materialtransports: amorphe Körper verdichten durch viskoses Fließen und kristalline Körper durch Diffusion. [68, 69] Eine übliche Methode zur Erleichterung des Sinterns von kristallinen Materialien ist die Zugabe einer zweiten Phase, die bei hoher Temperatur vor der ersten in eine Flüssigphase übergeht. Die flüssige Komponente neigt dazu, in die Korngrenzen zwischen den Partikeln einzudringen. Dort bietet sie einfache Transportpfade für die Atome der Festphase an, die sich dann leichter von der Kontaktstelle wegbewegen können. [68] Auf die Flüssigphasensinterung wird im Weiteren nicht weiter eingegangen.

Die viskose Sinterung basiert auf der Oberflächenabnahme bzw. Verdichtung infolge der Deformation des Körpers durch viskoses Fließen. Hier sei darauf hingewiesen, dass ein amorpher Körper einer „eingefrorenen Schmelze“ mit hoher Viskosität ($\eta > 10^{12}$ Pa·s [68]) gleicht. Die Viskosität eines Körpers ist temperaturabhängig und nimmt z.B. bei Silikaten bei jeder Temperaturerhöhung um 20-40 °C um eine Größenordnung ab [68]. Dies zeigt, dass mit steigender Temperatur die Verdichtung gefördert wird. Amorphe Körper mit hoher Porosität (z.B. Gele) sintern aufgrund der großen Oberfläche und der damit verknüpften hohen Triebkraft schneller. Die Verdichtungsrate ist im Fall des viskosen Sinterns in der Regel höher als bei der Diffusion. [68, 69]

Der Materialtransport in kristallinen Festkörpern erfolgt durch verschiedene Wege wie durch Oberflächendiffusion, Gitterdiffusion, Korngrenzendiffusion oder Gasphasendiffusion. Den größten Einfluss auf die Verdichtung haben in Bezug auf die Struktur die Partikelgröße und die Packungsdichte. Für die Heilung von Poren ist es z.B. leichter, wenn viele Korngrenzen vorliegen, die kurze Diffusionswege für den Atomtransport zur Pore bieten. Kleine Körner besitzen ein hohes Oberflächen/Volumen-Verhältnis, so dass zur Verringerung der Oberfläche bevorzugt Kornwachstum stattfindet. Das Kornwachstum verzögert allerdings die Verdichtung, da längere Transportwege entlang der größeren Körner resultieren und die größere Oberfläche die Triebkraft verringert. Bei schnellem Kornwachstum können sogar Poren eingeschlossen werden. Die Sinterrate steigt mit der Temperatur, wohingegen die Keimbildung durch ein temperaturabhängiges Maximum geht. Für eine bevorzugte Verdichtung vor der Kristallisation/Keimbildung sollte daher eine schnelle Aufheizrate verwendet werden, so dass der Temperaturbereich, in dem die Keimbildung am schnellsten ist, durchlaufen wird. Durch lange Auslagerungszeiten können Poren in den Körnern beseitigt werden. Allerdings können bei langen Haltezeiten chemische Wechselwirkungen mit dem Substrat oder der Atmosphäre auftreten. [68, 69]

Wenn die Materialeigenschaften nicht in Form einer gestützten Schicht untersucht werden können, wird das Material alternativ als Pulver charakterisiert. Dafür wird das Sol in einer Abdampfschale getrocknet, um durch das Evaporieren des Lösungsmittels ein Xerogel (xero: trocken) zu erhalten. Bei einer anschließenden thermischen Behandlung wandelt sich das Gel bei höheren Temperaturen in Pulver um.

2.4.3 Tauchbeschichtung

Die Tauchbeschichtung ist bei der Herstellung von Membranen ein geeignetes Verfahren zur Auftragung der Zwischen- und Funktionsschichten. Sie besitzt den Vorteil, dass durch das Eintauchen des Substrats die zu beschichtende Oberfläche zwangsläufig vollständig benetzt wird. Somit ist gewährleistet, dass eine komplette Schichtbedeckung des Substrats resultiert. Aufgrund des gleichmäßigen Herausziehens des Substrats aus der Beschichtungsflüssigkeit wird die Schicht homogen und mit gleicher Dicke abgeschieden [64]. Die Eigenschaften und Qualität einer Schicht hängen jedoch auch stark von der Güte des Substrats bzw. der vorherigen Schicht ab. Deshalb sind oft mehrere Schichten notwendig, um zum Schluss die Funktionsschicht defektfrei zu beschichten. [70]

Der Schichtabscheidungsprozess bei der Tauchbeschichtung wird allgemein in fünf Schritte eingeteilt, die anhand Abbildung 10 demonstriert werden [71]:

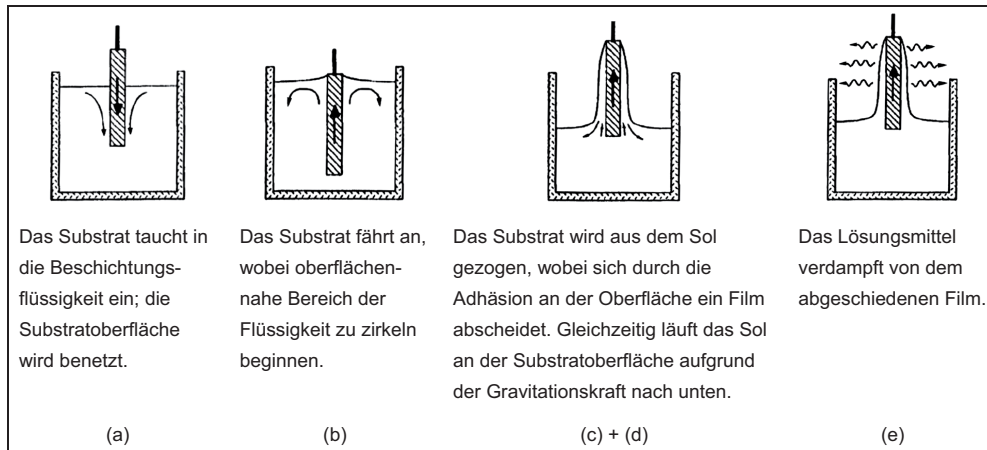


Abbildung 10: Abscheidungsprozess beim Tauchbeschichten nach [71]: (a) Eintauchen des Substrats, (b) Anfahren des Substrats im Sol, (c)+(d) Abscheidung und Abfließen des Sols, (e) Trocknung des Lösungsmittels.

Die Tauchbeschichtung kann in das horizontale und vertikale Beschichtungsverfahren unterteilt werden. Tubulare Membranen werden über das vertikale Tauchbeschichtungsverfahren hergestellt, wohingegen planare Membranen mit beiden Verfahren beschichtet werden können. Abbildung 11 zeigt schematisch beide Methoden bei der Beschichtung von planaren Substraten.

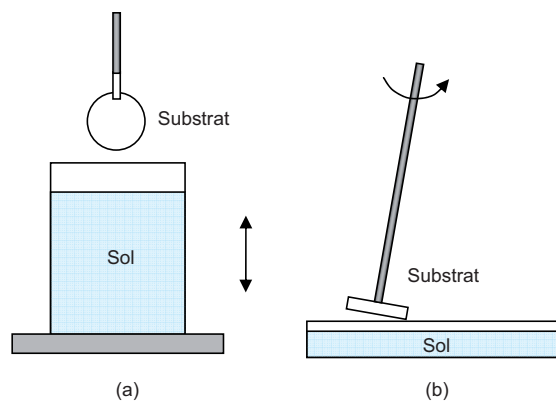


Abbildung 11: Schematische Darstellung der (a) vertikalen und (b) horizontalen Tauchbeschichtung am Beispiel eines planaren Substrats.

Bei der horizontalen Tauchbeschichtung tritt nur die Oberfläche in Kontakt mit dem Sol, wohingegen bei der vertikalen das gesamte Substrat eingetaucht wird. Bei dem letztgenannten Verfahren ist während des vollständigen Eintauchens die Wahrscheinlichkeit jedoch bedeutend höher, dass Schmutz vom Substrat bzw. Substrathalter in das Sol gelangt und nachfolgende Beschichtungen negativ beeinflussen. Gerade bei den abzuschneidenden Schichten mit einer

Dicke unter 5 µm und einer Porengröße unter 100 nm können Staub und Fremdkörper Defekte verursachen [64]. Des Weiteren kann das Eintauchen des gesamten Substratkörpers zum Aufsteigen zahlreicher Luftblasen aus dem grobporösen Substrat (Membranrückseite) führen. Diese können sich wiederum während des Austauchens auf der Substratoberfläche absetzen und zu fehlerhaften Stellen führen.

Bei der Tauchbeschichtung beruht der Mechanismus der Schichtabscheidung auf zwei Prinzipien:

1. Während des Austauschvorgangs bildet sich – infolge der Ziehwirkung des Substrats und der Adhäsion des Sols an dem Substrat – ein feuchter Film aus. Durch die Verdampfung des Lösungsmittels geliert der Film und trocknet zu einer Schicht. Hierbei ist während des Tauchens die Kontaktzeit des Sols mit dem Substrat unbedeutend, vielmehr nimmt die Schichtdicke mit steigender Ziehgeschwindigkeit und Solviskosität zu.
2. Kommt das trockene Substrat in Kontakt mit dem Sol, wird durch die Kapillarwirkung der Substratporen das Lösungsmittel in das Substrat und die Teilchen an die Substratoberfläche gezogen. Aufgrund der Größe der Teilchen können diese nicht in die Zwischenräume des Substrats eindringen, konzentrieren sich somit an der Oberfläche und bilden eine kompakte Schicht. Wird hier die Kontaktzeit verkürzt, nimmt diese sogenannte Kapillarfiltration ab und eine geringe Schichtdicke resultiert.

Bei beiden Mechanismen gehören die Porosität sowie die Porengrößenverteilung des Substrats, die Viskosität des Sols, die Teilchengröße sowie ggf. die Kontaktzeit zu den wichtigen Parametern. Je nach Porosität und Porengröße des Substrats sowie nach Partikelgrößenverteilung dominiert einer der beiden Mechanismen. [64]

Im Fall der vertikalen Sol-Gel-Tauchbeschichtung kann die Schichtdicke nach Landau und Levich [72] mit folgender Gleichung beschrieben werden:

$$h = 0,94 \cdot \frac{(\eta \cdot U)^{2/3}}{\gamma_{LV}^{1/6} \cdot (\rho \cdot g)^{1/2}}, \quad (11)$$

wobei h [m] die Schichtdicke, η [kg·m⁻¹·s⁻¹] die dynamische Viskosität der Beschichtungsflüssigkeit, U [m·s⁻¹] die Substratgeschwindigkeit, γ_{LV} [N·m⁻¹] die Oberflächenspannung des Sols gegenüber der Umgebungsatmosphäre, ρ [kg·m⁻³] die Soldichte und g [m·s⁻²] die Gravitationsbeschleunigung darstellen. Dieser Zusammenhang setzt voraus, dass die Beschichtungsflüssigkeit ein Newtonsches Verhalten (geringe Viskosität) besitzt und das Substrat mit kontinuierlicher Geschwindigkeit herausgezogen wird. Bei einem diskontinuierlichen Betrieb müssen die Koeffizienten der Formel angepasst werden. Deutlich wird die Abhängigkeit der Schichtdicke von der Ziehgeschwindigkeit mit $h \sim U^{2/3}$, wobei eine steigende Ziehgeschwindigkeit zu einer dickeren Schicht führt. Allerdings kann die Ziehgeschwindigkeit nicht beliebig hoch

eingestellt werden, da ansonsten die kritische Schichtdicke (vgl. Kapitel 2.3) überschritten wird, bei der die Schicht durch den Volumenschwund beim Trocknen rissig wird.

Im Fall der horizontalen Tauchbeschichtung kann die Schichtdicke – bei einem Schichtabscheidungsprozess durch Kapillarfiltration – nach [73, 74] über folgende Formel beschrieben werden:

$$h = \frac{2 \cdot \gamma_{LV} \cdot \cos \beta}{\eta} \cdot C \cdot t^{1/2} + L_a, \quad (12)$$

wobei β [°] der Kontaktwinkel zwischen Sol und Substratoberfläche, C eine Konstante, t [s] die Tauchzeit und L_a die Dicke der Adhäsionsschicht darstellen. Anhand dieser Gleichung wird deutlich, dass die Schichtdicke von der Tauchzeit in der Form $h \sim t^{1/2}$ abhängt.

2.5 Übersicht über TiO₂/ZrO₂- und SiO₂-Membranen

In diesem Unterkapitel wird aus der Literatur ein Überblick über die Entwicklung von mikroporösen TiO₂/ZrO₂- und amorphen SiO₂-Membranen für Gasseparationsanwendungen gegeben. Das Kapitel umfasst die Darstellung der Leistungsdaten von Separationsmembranen sowie die Ansätze zur Steigerung der Stabilitäten von SiO₂-Membranen (im Speziellen unter hydrothermalen Bedingungen).

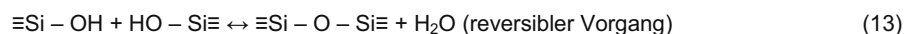
2.5.1 TiO₂/ZrO₂-Membranen

Membranen aus Metalloxiden wie TiO₂ und ZrO₂ sind im Rahmen von Gastrennungsanwendungen als Ersatz für die üblichen SiO₂-Membranen attraktive Alternativen. Die Herstellung von mikroporösen TiO₂/ZrO₂-Materialien über die Sol-Gel-Methode stieß bereits in den vergangenen Jahrzehnten auf großes Interesse [75-77]. Dies beruht u.a. auf der hohen chemischen Stabilität von TiO₂ und ZrO₂ [78-81], was zu weiteren Untersuchungen von Membranen des TiO₂/ZrO₂-Systems geführt hat [82-84]. Bisher wurden mikroporöse TiO₂-Membranen mit einer Porengröße von ca. 1 nm entwickelt [85, 86], jedoch noch keine zu SiO₂ konkurrierenden Membranen für die Gasseparation. Für solche Anwendungen sind voraussichtlich amorphe Membranen eher als kristalline geeignet, da sie aufgrund ihrer Morphologie kleinere Zwischenräume aufweisen. Die Mischung von TiO₂ und ZrO₂ zeigte eine Verzögerung der Kristallisationstemperatur, wodurch die amorphe Phase stabilisiert werden kann [82, 87]. Allerdings konnten bisher noch keine mikroporösen TiO₂/ZrO₂-Membranen hergestellt werden, die vergleichbare Permeationsraten und Selektivitäten wie SiO₂-basierte Membranen besitzen.

2.5.2 SiO₂-Membranen

In den vergangenen Jahren wurde für die Trennung von H₂/CO₂ amorphe, mikroporöse SiO₂ sehr intensiv untersucht, da sie eine gute chemische sowie thermische Stabilität aufweisen und ein hohes Leistungspotential in Form einer hohen Permeation und Selektivität besitzen. Amorphe SiO₂-Membranen können sowohl über die Sol-Gel-Route als auch über CVD hergestellt werden. Zwar können CVD-Membranen im Vergleich zu Sol-Gel-Membranen höhere Selektivitäten aufweisen, zeigen jedoch meist niedrigere Permeationsraten [38]. Die CVD-Technologie ist hinsichtlich des Beschichtungsprozesses recht komplex und aufgrund der komplizierten Beschichtungsanlage teuer. Dagegen bietet die Sol-Gel-Route eine einfache Beschichtungsmethodik, die eine unkomplizierte Beschichtungsanlage (Dipcoating/Spincoating) erfordert. Ein Nachteil besteht allerdings in der Reproduzierbarkeit dieser Membranen, was in erster Linie vermutlich ein Problem von konstanten Beschichtungsbedingungen ist und voraussichtlich durch das Arbeiten im Reinraum verbessert werden kann.

Ein Nachteil des reinen SiO₂ liegt in der geringen hydrothermalen Stabilität, die unter wasserhaltigen Umgebungsbedingungen bei höheren Temperaturen zu einer raschen Membrandegradation führt. Gerade bei industriellen Anwendungen – wie z.B. bei der Dampfreformation und CO-/Wassergas-Shiftreaktion im Pre-Combustion-Prozess (vgl. Abbildung 1) – liegen in der Regel feuchte Bedingungen vor. Eine Konsequenz ist die Abnahme der Permeation, die dem Verschließen der Porenkanäle in der Membran infolge von einer Verdichtung zugeschrieben wird [38]. Iler [88] stellt genauer heraus, dass die Hydroxyl-Gruppen (OH) an der Membranoberfläche die aktivsten Stellen bei der Wechselwirkung mit Wasser und der anschließenden Verdichtung sind. Zunächst ereignet sich eine fortschreitende Hydrolyse der Siloxan-Bindungen (R₂SiO) unter Bildung von Silanol-Gruppen (Si–OH), wobei Feuchtigkeit und hohe Temperaturen katalytisch wirken (rechte Seite der folgenden Gleichung). Diese Gruppen sind beweglich und führen zu einer Verdichtung der Struktur durch die erneute Bildung von Siloxan-Gruppen nach folgender Reaktionsgleichung.



Bei diesem Prozess kollabieren kleine Poren, und größere Poren weiten sich auf (vgl. Abbildung 12). Die Verdichtung kann die Zerstörung der SiO₂-Schicht durch Degradation oder zumindest eine Verschlechterung der Membraneigenschaften hervorrufen [38].

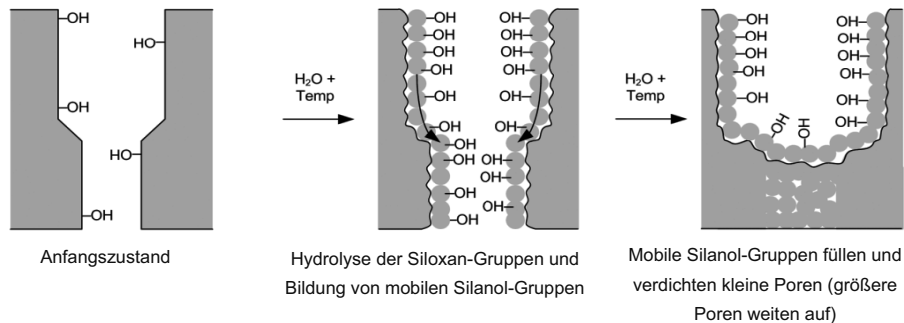


Abbildung 12: Schematischer Verlauf der Strukturverdichtung von SiO_2 unter hydrothermale Einfluss [89].

Zur Erhöhung der hydrothermalen Stabilität von SiO_2 -Membranen können zwei Ansätze verfolgt werden. Der erste umfasst die Herstellung einer hydrophoben SiO_2 -Membran zur Reduzierung der Wasseradsorption. Dies gelingt durch den Ersatz der OH-Gruppen an den Porenwänden mithilfe von Methyl-Gruppen (CH_3), die in Form von speziellen Prekursoren wie z.B. Methyltriethoxysilane (MTES) [90-99] während der Synthese verwendet werden [38]. Durch die Verringerung des Wasserkontaktes mit der Membranoberfläche wird die dortige Hydrolyse minimiert und die hydrothermale Stabilität erhöht. Allerdings ist der Einsatz dieser Membran auf Anwendungen bei niedrigen Temperaturen in nichtoxidierender Umgebung begrenzt [38].

Bei dem zweiten Ansatz werden (übergangs)metallische Elemente bzw. deren Oxidform wie NiO [100-103], Co_3O_4 [104-106], ZrO_2 [107-110], TiO_2 [107, 110, 111], Al_2O_3 [107, 108, 110, 112], Nb_2O_5 [113] etc. hinzugegeben. Die Zugabe von zusätzlichen Komponenten erfordert Sorgfalt bei der Synthese, da die meisten Alkoxidprekursoren im Vergleich zu TEOS eine höhere Reaktivität in Bezug auf Hydrolyse und Kondensation aufweisen und daher zum Ausfallen tendieren. Eine langsame Zuführung der benötigten Wassermenge oder die separate Reaktion des langsamer reagierenden Prekursors (mehrstufige Hydrolyse) kann Abhilfe verschaffen. [114] Es sollte eine SiO_2 -reiche Zusammensetzung gewählt werden, da sich die Herstellung mikroporöser Membranen mit geringerem SiO_2 -Gehalt als schwierig erwiesen hat [38]. Einige dotierte Membranen haben die Eigenschaften gezeigt, sowohl die Stabilität als auch die Selektivität beizubehalten. Dieser Ansatz ist somit sehr gut geeignet für die Herstellung von hydrothermal stabilen Membranen für den Einsatz in feuchten Atmosphären bei erhöhten Temperaturen, wie sie bspw. im Gasstrom von Pre-Combustion-Kraftwerken herrschen. In Tabelle 4 sind einige Beispiele für SiO_2 -basierte Membranen aufgelistet.

Gefahr der nicht fehlerfreien Abdichtung sowie des Ablösens bestehen. Dagegen erleichtern metallische Substrate die Verbindungshandhabung aufgrund der anwendbaren Füge-techniken wie Löten und Schweißen. Zusätzlich besitzen metallische Substrate eine höhere mechanische Stabilität, da sie generell eine geringere Sprödigkeit und eine höhere Zähigkeit besitzen. In der Literatur sind verschiedene metallgestützte Membranen mit anorganischen Funktionsschichten – wie Zeolith- oder Metalloxid-Membranen – zu finden.

Bei Zeolithen wächst die Schicht in einem Autoclaven bei erhöhtem Druck und Temperatur auf dem Substrat auf. Die hierfür am häufigsten verwendeten Substrate sind Al_2O_3 oder rostfreier Stahl [121, 122]. Van der Berg et al. [123] und Gora et al. [124] erreichten bspw. 5-30 μm dicke Zeolith-Schichten auf einer Substrateinheit bestehend aus einer 10-15 μm dicken TiO_2 -Schicht auf einem rostfreiem Stahlsubstrat ($d_p = 2\text{-}5\text{ }\mu\text{m}$, $h = 180\text{-}250\text{ }\mu\text{m}$, Trumem International, LLC, Russia). Mit den hergestellten Zeolith-Membranen wurden jedoch nur größere Moleküle (n-Butan/i-Butan bzw. Wasser/Ethanol) getrennt.

Die Herstellung von SiO_2 -Schichten über verschiedene Abscheidungsvarianten von kolloidalem SiO_2 -Sol auf Metallsubstraten wurde hauptsächlich von D.-W. Lee und K.-H. Lee untersucht [125-128]. Als metallisches Substrat wurden 316L-Stahlscheiben der Firma Mott Metallurgical verwendet. Die Partikelgröße der SiO_2 -Topschicht betrug meist 100-150 nm, wobei die Schichtdicken nicht bzw. bei [125] mit 0,5 μm angegeben wurden. Die resultierenden H_2/N_2 - bzw. H_2/CO_2 -Selektivitäten lagen im Bereich von Knudsen bzw. im Fall von [125] bei beiden Selektivitäten im Bereich von 20-50. Hier ist allerdings zu hinterfragen, ob mit kolloidalen Partikeln tatsächlich Mikroporen für die Molekularsiebung erreichbar sind.

Eine ebenfalls erfolgreiche Gastrennung von H_2/CO_2 bzw. H_2/CO gelang Brunetti mit metallgestützten Membranen für die Wasserdampf-Shift-Reaktion [129-131]. Die eingesetzten Membranen bestanden aus Mott-Substraten mit infiltrierten, 500 nm großen SiO_2 -Partikeln und einer 5 μm dicken $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Schicht, auf der TEOS bei 600 °C thermisch umgewandelt wurde. Die erreichten Selektivitäten von H_2/CO bzw. H_2/CO_2 betrugen bei 280 °C zwischen 15 und 40. Die Permeationen betrugen für H_2 $9,7\text{-}29\cdot 10^{-9}$, für CO $0,3\text{-}1,1\cdot 10^{-9}$ und für CO_2 $0,4\text{-}1,5\cdot 10^{-9}\text{ mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{Pa}^{-1}$.

Über die Herstellung von metallgestützten mikroporösen ZrO_2 - und TiO_2 -Membranen mithilfe der Sol-Gel-Methode wurde von Van Gestel [132] berichtet. Die Membranen bestanden aus einem foliengegossenem 316L-Substrat, einer makroporösen TiO_2 -Zwischenschicht, einer mesoporösen $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ - bzw. $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ -Zwischenschichten und einer mikroporösen $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ -Funktionsschicht. Der gradierte Membranaufbau wurde so weit optimiert, dass die Topschichten mit einer Dicke von ca. 100 nm aufgetragen werden konnten. Allerdings wurden in dem Paper keine Permeationsmessungen veröffentlicht.

Insgesamt konnten keine vertrauenswürdigen Selektivitätswerte von metallgestützten anorganischen Gastrennmembranen in der Literatur gefunden werden, die mit Separationsschichten im Nanometerbereich auf keramischen Substraten verglichen werden können.

3 Experimentelle Methoden und Versuchsdurchführung

3.1 Membranherstellung

Ein Schwerpunkt dieser Arbeit liegt auf der Herstellung und Untersuchung von Membranfunktionsschichten ($\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$, dotiertes SiO_2) sowie auf der Charakterisierung der Membranmaterialien in Form von Solen, Xerogelen und Pulvern. Zur Optimierung der Beschichtungsparameter sowie zur Anpassung der Soleigenschaften für eine einwandfreie Schichtabscheidung sind fehlerfreie Substrate erforderlich. Mit ihnen können negative Einflüsse durch den Träger weitestgehend ausgeschlossen werden. Als geeignete poröse Substrateinheit diente der Verbund aus einem polierten makroporösen $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Substrat und einer mesoporösen $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Schicht. Diese Substratkombination wird von vielen Forschergruppen zur Entwicklung von keramischen Membranen verwendet und bietet sich daher als unmittelbarer Vergleich an.

Aus Gründen der erleichterten Verbindung von Membranen zu Modulen wurden in einer weitergehenden Untersuchung die Membranfunktionsschichten auf metallgestützte Träger-einheiten aufgebracht. Die hybriden metall-keramischen Substrate wurden im Rahmen des Projekts soweit vorbereitet, dass die Sol-Gel-Zwischen- und Funktionsschichten abgeschieden werden konnten.

3.1.1 Substrat

3.1.1.1 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Substrat

Die keramischen Substrate wurden über die kolloidale Filtration mit einer $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Suspension hergestellt. Für die Suspensionszubereitung wurde kommerzielles $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Pulver (AKP30, Partikelgröße: 0,32 μm , Sumitomo, Tokyo, Japan) mit 0,02 M HNO_3 vermengt (Herstellung von zehn Platten: 210 g AKP30-Pulver mit 210 g 0,02 M HNO_3). Zum Aufbrechen von Agglomeraten und zum Homogenisieren wurde das Gemisch für 15 Minuten in einem Ultraschallbad-Desintegrator (Sonifier 450, Branson) behandelt. Anschließend wurden jeweils 27 ml der Suspension in Glasnutschen, in denen sich Membranfilter (Support®-800, 0,8 μm , Ø 47 mm, Pall Corporation, Michigan) befanden, gegossen. Über eine Vakuumpumpe wurde die Flüssigkeit durch den Filter abgesaugt. Die Grünkörper wurden über Nacht ohne weitere Evakuierung getrocknet. Die darauffolgende Temperaturbehandlung bestand aus folgenden Schritten:

1. Heizung von 21-100 °C mit 0,7 K/min und Halten bei 100 °C für 30 min,
2. Heizen von 100-1100 °C mit 2 K/min und Halten bei 1100 °C für 1 h und
3. Abkühlung von 1100-21 °C mit 2 K/min.

Um die gewünschten Außenmaße mit einem Durchmesser von 36 mm und einer Dicke von 2 mm zu erhalten, wurden die gesinterten Platten geschliffen und geläppt. Weitere Bearbeitungsschritte wurden an einer der beiden Substratoberflächen durchgeführt, um die Oberflächenqualität zu erhöhen. Nach dem Planschliff folgte die sukzessive Politur mit einer 6- und 3-Mikrometer-Diamantpaste. Danach wurden die Platten erneut in einem Ultraschallbad gereinigt, um lose Partikel, die aus dem Politurvorgang stammen, zu entfernen. Zur Relaxation der Bearbeitungsspannung in den Substraten sowie zum Ausbrennen des Schmiermittels wurden sie bei 900 °C für 1 h mit einer Aufheiz- und Abkühlrate von 5 K/min wärmebehandelt. Direkt vor der Beschichtung der Zwischenschicht wurde das Substrat mit Stickstoff gründlich abgeblasen, um Staub- oder andere Fremdpartikel zu beseitigen.

3.1.1.2 Hybride metall-keramische Trägereinheit

Die Entwicklung und Herstellung der metallgestützten Trägereinheiten wurde parallel zu dieser Arbeit von Brands [3] durchgeführt. Diese Trägereinheiten sind aus drei Komponenten aufgebaut:

1. Metallisches Substrat;
2. 1.4845-Stahlsuspensionsschicht;
3. Keramische Schicht aus 8 Mol-% Yttriumoxid stabilisiertem Zirkonoxid (8YSZ).

In Abbildung 13 ist eine schematische Übersicht über den Membranaufbau und die Aufteilung in bereitgestellten und eigens aufgetragenen Membrankomponenten dargestellt.

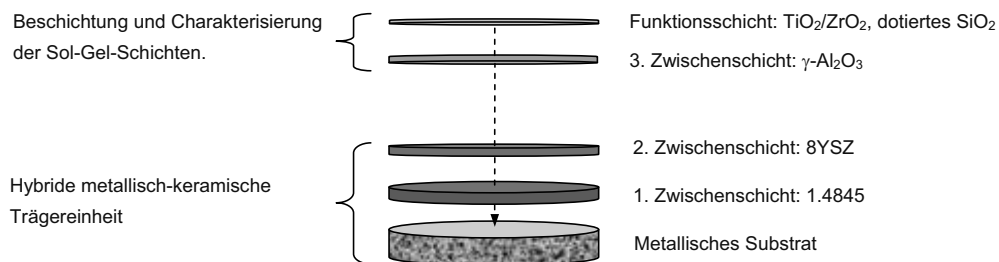


Abbildung 13: Schematischer Aufbau einer hybriden metall-keramischen Gastrennmembran: Die bereitgestellte Trägereinheit besteht aus einem kommerziellen metallischen Substrat, einer 1.4845-Stahlsuspensionsschicht und einer keramischen 8YSZ-Schicht. Die in dieser Arbeit aufgetragenen Sol-Gel-Schichten bestehen aus $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ für die Zwischenschicht und $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ bzw. reines/dotiertes SiO_2 für die Funktionsschicht.

Die porösen Metallträger ($\varnothing = 36$ mm, $h = 2$ mm) wurden kommerziell von der Firma MOTT Metallurgical Corporation erworben. Das Rückhaltevermögen dieser Filter bezieht sich auf die Größe von zurückgehaltenen Partikel in einer Flüssigkeit und besitzt einen Wert größer 0,5 μm .

Die erste Zwischenschicht wurde mittels horizontaler Tauchbeschichtung einer 1.4845-Suspension ($d_{10} = 1,9 \mu\text{m}$; $d_{50} = 3,5 \mu\text{m}$; $d_{90} = 6,0 \mu\text{m}$) aufgetragen. Die anschließende Wärmebehandlung unter Argon-Atmosphäre bei 1000°C für 1 h mit einer Aufheiz-/ Abkühlrate von 5 K/min durchgeführt.

Ebenfalls über die horizontale Tauchbeschichtung wurde die zweite Zwischenschicht aus 8YSZ ($d_{10} = 0,15 \mu\text{m}$; $d_{50} = 0,27 \mu\text{m}$; $d_{90} = 0,40 \mu\text{m}$) hergestellt. Die thermische Behandlung wurde bei 1000°C für 1 h unter Argon-Atmosphäre mit einer Aufheiz-/Abkühlrate von 5 K/min durchgeführt. Diese keramische Zwischenschicht entspricht in Hinblick auf Partikel- und Porengröße sowie in Bezug auf Porosität dem keramischen $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Substrat.

3.1.2 Sol-Gel-Synthesen

Die Synthese der Sole stellt den Auftakt der Herstellung von Membranschichten dar. Über chemische Prozesse werden Nanoteilchen hergestellt, die bei der Abscheidung für die Bildung und die Eigenschaften der Schicht verantwortlich sind. Die Anfertigung von Solen mit reproduzierbaren, engen Partikelgrößenverteilungen erfordert Genauigkeit und konstante Arbeitsbedingungen. Gerade an Polymersolen mit Kleinstteilchen ($< 15 \text{ nm}$) zur Bildung von nanoskaligen Schichten werden hohe Reinlichkeitsanforderungen gestellt. Daher erfolgte die Synthese von Polymersolen in einer Glovebox unter Reinraumbedingungen (Klasse 1000 nach ISO 3).

Im Rahmen dieser Arbeit wurden bei der Untersuchung der Membranfunktionsschichten standardmäßig mesoporöse Zwischenschichten aus $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ verwendet. Darüber hinaus wurden für die weitergehende Untersuchung (Einfluss von höheren Kalzinierungstemperaturen von SiO_2 -Schichten) Interimsschichten aus 6 Mol-% Lanthan stabilisiertem Al_2O_3 (im Weiteren als $6\text{La-Al}_2\text{O}_3$ abgekürzt) eingesetzt. Die Herstellung der Partikel für die Zwischenschichten basiert auf der Synthese von kolloidalem $\text{AlO}(\text{OH})$ -Sol.

Die untersuchten Membranmaterialien für die Funktionsschichten lassen sich in die folgenden beiden Gruppen einteilen: Die Zusammensetzungen der ersten Gruppe stammen aus dem $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ -System. Ausgewählte Verbindungen dieses Systems sind TiO_2 , $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2 = 4/1$, $1/1$ und $1/4$ sowie ZrO_2 . Die Materialien der zweiten Gruppe basieren auf dem SiO_2 . Zur Verbesserung der (hydrothermalen) Stabilität wurden die metallischen Elementen Ni, Co, Zr und Ti in einem molaren Verhältnis von $\text{Si}/M_{\text{M}} = \text{Ni, Co, Zr, Ti} = 80/20$ hinzugegeben.

3.1.2.1 AlO(OH)-Kolloidalsol

Die in dieser Arbeit verwendeten mesoporösen Zwischenschichten aus γ -Al₂O₃ basieren auf kolloidalem AlO(OH) (Böhmit), das über die Sol-Gel-Synthese hergestellt wurde. Die Herstellung ist aus der Literatur gut bekannt und findet bei den keramischen mikroporösen Membranen als Zwischenschicht oft Anwendung. Die Synthese von AlO(OH) beruht auf den Veröffentlichungen von Leenaars [133] und Benes [134].

Zu Beginn der Synthese wurden 70 mol destilliertes Wasser auf ca. 90 °C erhitzt und 0,5 mol Aluminium-tri-sec-butoxide (ATSB) unter starkem Rühren tröpfchenweise hinzugegeben. Die Reaktionstemperatur muss zur Vermeidung der Bildung von Bayerit (Al(OH)₃) bei über 80 °C gehalten werden. Um das entstehende Butanol auszudampfen, wurde das Gemisch weiterhin bei 90 °C für 3 h gerührt. Anschließend wurde die Suspension mit 65 %-igen HNO₃ peptisiert, so dass der pH-Wert bei einer Temperatur von 60 °C bei 2,5 liegt. Das Sol wurde zur Homogenisierung und Stabilisierung weiterhin bei 90 °C über Nacht gerührt. Das Sol besaß schließlich einen pH-Wert von ca. 3,5 sowie eine Konzentration von 0,5 M. Zum Entfernen von Agglomeraten wurde das Sol vor der Verwendung mithilfe eines 0,8 µm-Spritzenvorsatzfilters (Whatman, FP 30/0,8 CA) gereinigt.

Dem reinen bzw. modifizierten AlO(OH)-Sol wurde für ein besseres Beschichtungs- sowie Trocknungsverhalten Polyvinylalkohol (PVA) als sogenanntes DCCA (drying chemical controlling additive) zugegeben. Die Herstellung des PVA bestand aus dem Auflösen von 3 g PVA-Pulver (z.B. PVA von Merck mit MW = 72.000 und MW = 60.000; Mowiol 8-88 von Aldrich) in 100 ml H₂O bei 90 °C für 3 h unter kontinuierlichem Rühren. Das volumetrische Vermengungsverhältnis betrug PVA/AlO(OH) = 2/3.

Infolge der Wärmebehandlung des AlO(OH) bei 600 °C entsteht γ -Al₂O₃ [135]. Wie in der Literatur [136] bereits gezeigt wurde, ist das Material unter hydrothermalen Bedingungen instabil. Weiterhin wurde von Van Gestel [81] berichtet, dass das γ -Al₂O₃ bei pH < 3 chemisch nicht beständig ist. Zur Erhöhung der Stabilität des γ -Al₂O₃ kann die Dotierung mit 6 Mol-% Lanthan erfolgen. Der Effekt der Lanthan-Zugabe ist in der Literatur [136-140] beschrieben und führt sowohl zu einer thermischen (Phasen-)Stabilisierung als auch zu einer Porengrößenstabilisierung. Das Lanthan wurde in dieser Arbeit in Form von Nitrat (La(NO₃)₃·xH₂O, Aldrich) in 0,02 M HNO₃ aufgelöst und in einem molaren Verhältnis Al/La = 0,94/0,06 dem AlO(OH)-Sol zugegeben. Die modifizierten Zwischenschichten wurden bei höher kalzinierten Membranen (800 °C) eingesetzt. Bei diesen Untersuchungen sollte ausgeschlossen werden, dass durch negative Einflüsse der Zwischenschicht (z.B. Phasenumwandlung, Porenaufweitung oder -verdichtung) falsche Rückschlüsse auf die Leistung der Funktionsschicht gezogen werden.

3.1.2.2 TiO₂/ZrO₂-Polymersole

Alle TiO₂/ZrO₂-Sole aus TiO₂, TiO₂/ZrO₂ = 4/1, 1/1 und 1/4 und ZrO₂ wurden über die Polymerroute der Sol-Gel-Methode hergestellt. Die Synthese basiert auf den Arbeiten von Van Gestel [80, 81], die sich mit der Herstellung und Charakterisierung von mikroporösen TiO₂/ZrO₂-Membranen befassen.

Die Herstellung beruht auf der partiellen Hydrolyse von Titanium(IV)-n-Propoxid (TNP: Ti(OC₃H₇)₄, Aldrich) und der Zirconium(IV)-n-Propoxidlösung (ZNP: Zr(OC₃H₇)₄, 70 Gew.-% in 1-Propanol, Aldrich). Die molaren Verhältnisse der ausgewählten TiO₂/ZrO₂-Zusammensetzungen sind in Tabelle 5 zusammengefasst. Im ersten Schritt wurden die Prekursoren im entsprechenden TiO₂/ZrO₂-Verhältnis in 1-Propanol verdünnt und zur Vermeidung einer raschen Hydrolyse mit Diethanolamin (DEA: C₄H₁₁NO₂, Aldrich) als Inhibitor modifiziert. Anschließend wurde unter starkem Rühren eine Mischung aus deionisiertem Wasser, HNO₃ und 1-Propanol mit einer Geschwindigkeit von 1,5 ml/min hinzugegossen, die die Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen auslöst. Die Synthese führte bei allen TiO₂/ZrO₂-Verhältnissen zu transparenten Solen ohne Präzipitat.

Vor der Beschichtung wurden in Abhängigkeit des TiO₂/ZrO₂-Verhältnisses die Sole mit 1-Propanol zusätzlich verdünnt (vgl. Tabelle 5).

Tabelle 5: Übersicht über die molaren Verhältnisse der TiO₂/ZrO₂-Sole.

	Synthese						Verdünnung (vol.)
	Ti	Zr	DEA	HNO ₃	H ₂ O	1-Prop.	Sol/1-Prop.
TiO ₂	1	0	1,5	0,09	4,8	84	1/2
TiO ₂ /ZrO ₂ = 4/1	0,8	0,2	1,5	0,09	4,8	84	1/2
TiO ₂ /ZrO ₂ = 1/1	0,5	0,5	1,5	0,09	4,8	84	1/4
TiO ₂ /ZrO ₂ = 1/4	0,2	0,8	1,5	0,09	4,8	84	1/4
ZrO ₂	0	1	1,5	0,09	4,8	84	1/4

(Die Synthesen wurden stets mit $n_{\text{TiO}_2+\text{ZrO}_2} = 0,02$ mol durchgeführt.)

In einer weiterführenden Untersuchung wurde zur Ermittlung des Einflusses des Inhibitors DEA auf die Eigenschaften des Sols, Xerogels/Pulvers sowie auf die Membranleistung stufenweise die DEA-Menge verringert. Als Konsequenz eines hohen Inhibitorgehalts wird eine Blockierung der Porenstruktur durch nicht ausgebrannte Organik oder eine stark gehemmte Reaktivität der Prekursoren vermutet. Die Studie wurde an der Zusammensetzung TiO₂/ZrO₂ = 1/1 durchgeführt. Die molaren Verhältnisse der durchgeführten Synthesen sind in Tabelle 6 zusammengefasst. Untersucht wurden die Auswirkungen auf die Partikelgrößenverteilung, die Viskosität, die thermische Zersetzung, die Porencharakteristik, den Phasenbestand und die Membranleistung.

Tabelle 6: Übersicht über die molaren Verhältnisse bei der Untersuchung des Einflusses der Inhibitormenge (DEA) bei $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2 = 1/1$.

$\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2 = 1/1$	Synthese						Verdünnung (vol.)
	Ti	Zr	DEA	HNO_3	H_2O	1-Prop.	Sol/1-Prop.
1	0,5	0,5	1,5	0,09	4,8	84	1/4
2	0,5	0,5	1	0,09	4,8	84	1/4
3	0,5	0,5	0,5	0,09	4,8	84	1/4
4	0,5	0,5	0,25	0,09	4,8	84	1/4

3.1.2.3 Reine und Ni-, Co-, Zr-, Ti-dotierte SiO_2 -Polymersole

Zur Erhöhung der hydrothermalen Stabilität von SiO_2 -Membranen wurde der Ansatz der Zugabe von (Übergangs-)Metallen bevorzugt, da im Fall des anderen Stabilisierungsansatzes die Funktionsorganik unter Pre-Combustion-Bedingungen (hohe Temperaturen) sehr wahrscheinlich zerstört werden würde. Hinsichtlich der aussichtsreichen Beispiele aus der Literatur wurden mikroporöse Ni-, Co-, Zr- und Ti-dotierte SiO_2 -Sole (später auch Schichten) hergestellt und charakterisiert. Zudem weisen Ni- und Co-Dotierungen, die auch bspw. als Katalysatoren in Membranreaktoren für Reformierungseinsätze verwendet werden, die nützlichen Eigenschaften auf, sich bei hohen Temperaturen (500 °C) katalytisch in Form von höheren H_2 -Permeationen auszuwirken [102, 141-143]. Das molare Verhältnis von Silizium/Dotand betrug stets 80/20. Für einen unmittelbaren Vergleich wurde auch das SiO_2 -„Basis-Sol“ synthetisiert und untersucht.

Das reine sowie auch die dotierten SiO_2 -Materialien wurden ebenfalls über die Sol-Gel-Polymerroute hergestellt. Alle SiO_2 -Sole basieren auf der säure-katalytischen Hydrolyse und Kondensation des Alkoxid-Prekursors Tetraethylorthosilikat (TEOS: $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si}$). Die Synthesen wurden unter der Argon-Atmosphäre einer Glovebox (UNILAB, MBRAUN GmbH) in einem Reinraum Klasse 1000 durchgeführt. Mithilfe dieser Maßnahmen sollten zum einen bei der Herstellung stets die gleichen Umgebungsbedingungen sichergestellt und zum anderen das Sol vor einer vorzeitigen Teilhydrolyse infolge des Wassergehalts in der Luft geschützt werden. Dagegen bewahren andere Forschergruppen [48, 111] den Prekursor TEOS vor einer ungewollten Hydrolyse, indem sie den Prekursor in einem Eisbad kühlen, um die Reaktivität herabzusetzen. Die Angaben der Elemente der in dieser Arbeit hergestellten Synthesen finden sich in Form von Molverhältnissen in Tabelle 7.

Reines SiO₂

Bei der „Standardsynthese“ des SiO₂ wurde zunächst der Alkoxidprecursor TEOS (Aldrich) in wasserfreiem Ethanol (EtOH absolut, Aldrich) verdünnt. Anschließend wurde in einer einstufigen⁷ Hydrolysereaktion eine H₂O/HNO₃-Mischung tröpfchenweise mit 1,5 ml/min der stark rührenden TEOS-Lösung hinzugegeben. Zur Initiierung weiterer Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen von teilhydrolysierten Prekursorteilchen wurde das Sol anschließend bei 60 °C für 3 h unter Rühren refluxiert. Nach der Abkühlung wurde das klare Sol mit einem 0,8 µm-Spritzenvorsatzfilter (Whatman, FP 30/0,8 CA) gereinigt. Vor der Beschichtung wurde das Sol weiterhin mit EtOH in einem volumetrischen Verhältnis Sol/EtOH = 1/18 verdünnt, so dass das Sol eine Konzentration von ca. 0,1 mol/l besaß.

Nickel und Cobalt dotiertes SiO₂

Die Zugabe von Nickel und Cobalt erfolgte in Form von Nickel(II)-Nitrat-Hexahydrat (Ni(NO₃)₂·6H₂O, Aldrich) bzw. Cobalt(II)-Nitrat-Hexahydrat (Co(NO₃)₂·6H₂O, Aldrich). Die Gesamtmenge des EtOH wurde geteilt, wobei die eine Hälfte für die Verdünnung des TEOS und die andere für die Auflösung des kristallinen Nitratpulvers verwendet wurde. Zu berücksichtigen war, dass in der verwendeten Nitratform Hexahydrat (6H₂O) inbegriffen ist, dessen Menge von der zuzugebenden Wassermenge abzuziehen ist. Die jeweilige Nitratlösung wurde dem TEOS/EtOH-Gemisch hinzugegeben, worauf das Hinzutropfen der kompletten H₂O/HNO₃-Mischung (einstufige Hydrolyse) mit 1,5 ml/min folgte. Anschließend wurde das Gemisch bei 60 °C für 3 h refluxiert und mit einem 0,8 µm-Spritzenvorsatzfilter (Whatman, FP 30/0,8 CA) gefiltert.

Zirkon und Titan dotiertes SiO₂

Das Zirkon und Titan wurde in Form der Alkoxid-Prekursoren Zirkonium(IV)-n-Propoxidlösung (ZNP, 70 Gew.-% in 1-Propanol, Aldrich) und Titanium(IV)-n-Propoxid (TNP, Aldrich) ergänzt.

Im Fall des ZrO₂-SiO₂-Sols wurde ein säuerlicheres H₂O/HNO₃-Gemisch (siehe Tabelle 7) dem standardmäßigen TEOS/EtOH-Gemisch im molaren Verhältnis von TEOS/EtOH = 0,8/3,06 zugegeben und vor der Dotierung bei 60 °C für 3 h unter kontinuierlichem Rühren refluxiert (einstufige Hydrolyse). Das Refluxieren wurde vorgezogen, da aufgrund der hohen Reaktivität des ZNP eher dieser Precursor als das TEOS hydrolysieren sowie kondensieren würde, wodurch das Sol in diesem Fall gelieren oder ausfallen kann. Aus diesem Grund wurde zuerst das Zr-Alkoxid in reichlich Ethanol verdünnt und hinterher mit dem abgekühlten Sol vermischt. Bei dem ZNP-Precursor musste die Verdünnung zu 70 Gew.-% in 1-Propanol beachtet und die Zugabemenge entsprechend angepasst werden.

⁷ Die Hydrolyse wurde durch die einmalige Zugabe von Wasser gestartet.

Im Fall des TiO_2 - SiO_2 -Sols wurde das TEOS/EtOH-Gemisch im molaren Verhältnis von TEOS/EtOH = 0,8/3,06 standardmäßig vorbereitet. In einer ersten Hydrolysestufe wurde ihm eine $\text{H}_2\text{O}/\text{HNO}_3$ -Menge mit einem molaren Verhältnis von $\text{H}_2\text{O}/\text{HNO}_3 = 0,017/0,902$ mit 1,5 ml/min zugegeben. Anschließend wurde das Gemisch bei 60 °C für 3 h unter kontinuierlichem Rühren refluxiert. Das TNP wurde analog zum ZNP in reichlich EtOH verdünnt, um ein frühzeitiges Gelieren zu unterbinden. Das TNP/EtOH-Gemisch wurde dem abgekühlten Gemisch hinzugegeben und anschließend die zweite Hydrolyse/Kondensation eingeleitet, indem eine weitere $\text{H}_2\text{O}/\text{HNO}_3$ -Menge hinzugefügt wurde (1,5 ml/min). Schließlich wurde das Sol bei Raumtemperatur für 2 h gerührt.

Beide Synthesen führten zu transparenten Solen, die mit einem 0,8 μm -Spritzenvorsatzfilter (Whatman, FP 30/0,8 CA) vor der Beschichtung gefiltert wurden.

Tabelle 7: Übersicht über die molaren Verhältnisse der reinen und dotierten SiO_2 -Solen.

	Basissynthese				Dotanden				Verdünnung (vol.)
	TEOS	HNO_3	H_2O	EtOH	Ni	Co	Zr	Ti	Sol/EtOH
SiO_2	1	0,0904	6,298	3,83	–	–	–	–	1/18
NiO-SiO_2	0,8	0,0723	5,038	3,06	0,2	–	–	–	1/23
$\text{Co}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$	0,8	0,0723	5,038	3,06	–	0,2	–	–	1/18
$\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$	0,8	0,0911	0,545	18,38	–	–	0,2	–	1/4
$\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$	0,8	0,0723	5,038	18,38	–	–	–	0,2	1/14

(Die Synthesen wurden stets so durchgeführt, dass $n_{\text{TEOS}} = 0,094$ betrug.)

3.1.3 Sol-Gel-Tauchbeschichtung

Sowohl die Sol-Gel-Zwischenschichten als auch die Sol-Gel-Funktionsschichten wurden mittels horizontaler Tauchbeschichtung auf das Substrat aufgetragen. Bei Schichten mit einer Dicke unter 5 μm und Porengrößen von unter 100 nm können allgemein Staub- und Fremdpartikel in der Luft oder in der Beschichtungsflüssigkeit zu Defekten führen [64]. Daher wurden alle Beschichtungen in einem Reinraum der Klasse 1000 nach ISO 3 durchgeführt, um die Schichten und die Suspensionen vor unerwünschten Teilchen zu schützen. Das in dieser Arbeit verwendete Tauchbeschichtungsgerät (Fa. Nima, vgl. Abbildung 14a) bestand aus einem kleinen Motor mit Getriebe und einem daran gekoppelten Arm, dessen Rotationsgeschwindigkeit über ein Potentiometer gesteuert wurde. In der Beschichtungsvorbereitung wurde das Substrat an einem Saugnapf, der sich an der Stirnseite des Arms befand, über Vakuum fixiert. Um negative Beschichtungseffekte beim Eintauchen sowie Austauchen (z.B. sprunghafte Benetzung oder ablaufender Tropfen) zu vermeiden, wurde zur homogenen Schichtabscheidung eine 10 mm breite Umrandung aus Teflon um das Substrat geklemmt (vgl. Abbildung 14b). Vor der Beschichtung wurde das Sol bei der Einfüllung in eine gesäuberte Petrischale mittels

Spritzenaufsatzfilter (0,8 μm , Whatman, FP 30/0,8 CA) gefiltert. Die Schale befand sich auf dem Plateau des Beschichtungsgeräts, dessen Höhe über ein Gewinde so eingestellt wurde, dass die Substratoberfläche die Soloberfläche berührt.

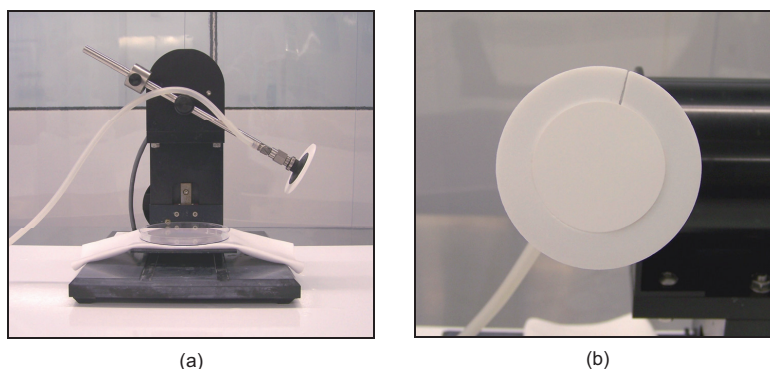


Abbildung 14: Hilfsmittel der Sol-Gel-Tauchbeschichtung: (a) Tauchbeschichtungsgerät und (b) Teflonumrandung für Substrate als Hilfsmittel für homogene Beschichtungen.

Die Beschichtungsparameter – wie z.B. die Rotationsgeschwindigkeit und die Haltezeit im Sol – wurden in Abhängigkeit des verwendeten Sols eingestellt. Die Geschwindigkeiten wurden so geregelt, dass das Substrat mit konstanter Bewegung ohne Blasen- oder Wellenbildung in das Sol ein- und austauchte. Die Parameter des Beschichtungsprozesses sind für die verwendeten Sole in Tabelle 8 aufgelistet. Nach dem Beschichtungsprozess wurden die Schichten im Reinraum unter konstanten Raumbedingungen ($\sim 21\text{ }^{\circ}\text{C}$, 30-40 % Feuchte) getrocknet, bevor sie wärmebehandelt wurden.

Tabelle 8: Parameter der Tauchbeschichtung in Abhängigkeit des zu beschichtenden Sols.

Sol	Eintauchgeschwindigkeit [$\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$]	Haltezeit [s]	Austauchgeschwindigkeit [$\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$]
AlO(OH)	0,05	–	0,05
TiO₂/ZrO₂	0,025	15	0,025
SiO₂	0,025	15	0,025

3.1.4 Wärmebehandlung der Sol-Gel-Schichten

Der Trocknungs- und Kalzinierungsschritt wurde in einer Wärmebehandlung zusammengefasst. Der Zyklus aus Beschichtung und anschließender Kalzinierung wurde bei allen Sol-Gel-Schichten ein weiteres Mal durchgeführt. Diese Wiederholung dient allgemein zur Überdeckung von Defekten in der ersten Schicht sowie zur Erhöhung der Schichtdicke. Im Fall der Interimsschicht wird dadurch die Membranoberfläche weiterhin geglättet, so dass die Funktionsschicht homogen

abgeschieden werden kann. Bei der Herstellung von metallgestützten Gasseparationsmembranen wurde die γ - Al_2O_3 -Zwischenschicht auf den hybriden metall-keramischen Trägereinheiten insgesamt dreimal aufgebracht.

Die hergestellten Membranen wurden in Bezug auf Schichtqualität und Leistung mittels Rasterelektronenmikroskopie, Transmissionselektronenmikroskopie sowie Einzelgasmessungen untersucht.

γ - Al_2O_3 -Zwischenschicht

Infolge der Wärmebehandlung des abgeschiedenen $\text{AlO}(\text{OH})$ -Films wandelt sich dieser in eine Oxidschicht um. Standardmäßig besteht die thermische Behandlung aus der Kalzinierung bei 600 °C für 3 h mit einer Aufheiz- und Abkühlrate von 1 K/min. Bei dieser Temperatur liegt die Oxidschicht in der γ - Al_2O_3 -Modifikation vor [135].

Die 6La- Al_2O_3 -Schicht wurde bei 800 °C für 3 h mit einer Aufheiz- und Abkühlrate von 1,5 K/min wärmebehandelt. Die Auswirkung der Stabilisierung auf die Struktur und die Leistung wurde mittels Röntgendiffraktometrie und Einzelgasmessungen an den hergestellten Membranen untersucht.

$\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ -Funktionsschichten

Die Membranfunktionsschichten des $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ -Systems wurden standardmäßig bei 500 °C für 2 h mit einer Aufheiz- und Abkühlrate von 1 K/min wärmebehandelt. Zur Untersuchung des Einflusses der Kalzinierungstemperaturen auf die Leistung der Membranen mit $\text{Ti}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ -Membranfunktionsschicht wurde die Temperatur zwischen 400 und 800 °C variiert.

Hinweis: Die Bezeichnung der $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ -Materialien im kalzinierten Zustand (Pulver oder Schicht) richten sich nach ihrer Struktur. Daher werden die Zusammensetzungen in dieser Arbeit folgenderweise bezeichnet: TiO_2 , $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2 = 4/1$, $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2 = 1/1$ (bzw. $\text{Ti}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$), $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2 = 1/4$ und ZrO_2 .

Reine und dotierte SiO_2 -Funktionsschichten

Sowohl die reinen als auch die dotierten SiO_2 -Funktionsschichten wurden standardmäßig bei 500 °C für 3 h mit einer Aufheiz- und Abkühlrate von 1 K/min wärmebehandelt. Zur Untersuchung einer möglichen thermischen Stabilität durch die Zugabe von Ni, Co, Zr und Ti wurden reine und dotierte SiO_2 -Membranen bei 800 °C für 3 h kalziniert. Die Temperaturprofile der Wärmebehandlungen von SiO_2 -Schichten bis 500 und 800 °C sind in Abbildung 15a dargestellt.

Wärmebehandlung mittels Rapid Thermal Processing

Bei der Membranfertigung stellt die Wärmebehandlung einen der zeitintensivsten Prozesse dar. Für die Kommerzialisierung ist jedoch ein kurzes Heizprogramm der Schichten von großer Bedeutung. Zur Verkürzung von Wärmebehandlungszyklen kann das Rapid Thermal Processing (RTP) mittels lampengeheizter Anlage eingesetzt werden. Eine solche Anlage ermöglicht durch den Einsatz von Halogenlampen schnelle Heizraten (bis 60 K/s) und kurze Prozesszeiten. Durch das Lampenarrangement über und unter der Probe werden gleichmäßige Probentemperaturen erreicht.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden SiO_2 -basierte Funktionsschichten mithilfe einer RTP-Anlage der Fa. Xerion mit dem in Abbildung 15b dargestellten Temperaturprofil durchgeführt. Die Heizkurve setzt sich aus dem gestuften Heizen von 21-250 °C in 50 °C-Schritten und 250-500 °C in 25 °C-Schritten (1 K/min) mit einer jeweiligen Haltezeit von 45 s zusammen. Die Haltezeiten dienen zur Relaxation von Schichtspannungen und somit der Vorbeugung von Rissbildungen und Delamination. Bei 500 °C wurde die Temperatur für 5 min gehalten und anschließend die Lampen ausgeschaltet. Die Verwendung des RTP-Programms ermöglicht die Reduzierung des Wärmebehandlungszyklus auf unter eine Stunde.

Die Leistung der hergestellten Membranen wurde mittels Einzelgasmessungen untersucht.

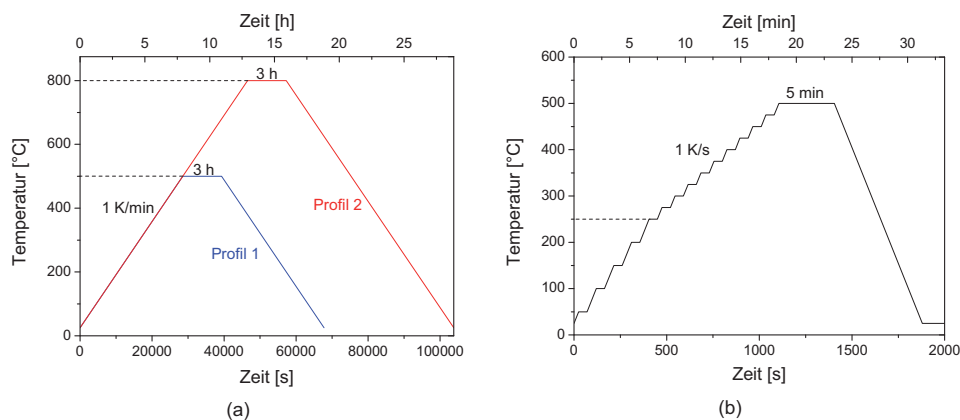


Abbildung 15: Heizkurven von SiO_2 -basierten Membranen: (a) Standard-Temperaturprofile bis 500 und 800 °C und (b) RTP-Temperaturprofil (500 °C).

3.2 Analytische Methoden

3.2.1 Sol-Charakterisierung

3.2.1.1 Partikelgrößenbestimmung

Mittels dynamischer Lichtstreuung (DLS) wird der hydrodynamische Radius von Molekülen in einer Flüssigkeit ermittelt. Der hydrodynamische Radius entspricht diesem einer hypothetisch festen Kugel, die in einer Flüssigkeit dieselben Diffusionseigenschaften besitzt wie das durch den hydrodynamischen Radius beschriebene Modellteilchen.

Bei diesem Verfahren wird das Licht eines Lasers, das an den festen Teilchen in einer Flüssigkeit gestreut wird, analysiert. Da sich die Partikel in der Flüssigkeit aufgrund der Brownschen Molekularbewegung stets bewegen, verändert sich die Streuintensität der Wellenlängen des gestreuten Lichts aufgrund der Interferenzen. Die Fluktuationen werden gemessen, woraus die Diffusionsgeschwindigkeit der Moleküle in der Lösung bestimmt werden. Mit Kenntnis der Flüssigkeitsviskosität erhält man nach der Stokes-Einstein-Beziehung über die folgende Gleichung den hydrodynamischen Radius und somit die Größe der Teilchen bzw. deren Verteilung:

$$r = \frac{k_B \cdot T}{6\pi \cdot \eta \cdot D}, \quad (14)$$

wobei r [m] den hydrodynamischen Radius, k_B [J·K⁻¹] die Boltzmannkonstante, T [K] die Temperatur, η [N·s·m⁻²] die Viskosität des Lösungsmittels und D [m²·s⁻¹] die Diffusionskonstante beschreiben. [144] Die Ermittlung der Partikelgrößenverteilungen der kolloidalen und polymeren Sole wurde mithilfe des Messgeräts HORIBA LB-550 der Fa. Retsch Technology durchgeführt. Die Auswertung erfolgte über eine gerätespezifische Software.

3.2.1.2 Rheologie

Die erfolgreiche Herstellung von defektfreien Schichten über das Tauchbeschichtungsverfahren setzt geeignete rheologische Eigenschaften des Sols voraus. Die Solviskosität kann das Beschichtungsverhalten, die Schichtqualität sowie die Schichtdicke (laut Gleichung von Landau und Levich, vgl. Kapitel 2.4.3) beeinflussen.

Das Messprinzip besteht aus der Bestimmung des Drehmoments eines sich in der Flüssigkeit drehenden Körpers anhand dessen genauer Geometrie und Drehgeschwindigkeit. Dabei können unterschiedliche Drehformen herangezogen werden. [64, 145, 146] In dieser Arbeit wurden die dynamischen Viskositäten der Sole am IEF-1 mithilfe des Rotationsviskosimeters Physica MCR 301 der Fa. Anton Paar (Messsystem DG 26.7) bei Raumtemperatur gemessen.

3.2.2 Xerogel/Pulver-Charakterisierung

3.2.2.1 Thermische Analyse (DTA/TG)

Zur Ermittlung von bestimmten physikalischen und chemischen, temperaturabhängigen Materialeigenschaften wurden an den $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ - und den SiO_2 -basierten Xerogelen thermische Analysen durchgeführt. Im Blickfeld dieser Untersuchung stand das Zersetzungsverhalten in Bezug auf Zeitpunkt und Masseverlust des Gesamtausbrands der Organik. Dazu wurden die Differential-Thermoanalyse (DTA) und die Thermogravimetrie (TG) eingesetzt.

Das Messprinzip basiert im Fall der DTA auf dem Vergleich der Proben temperatur mit der eines inerten Referenzmaterials ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) im Rahmen des vorgesehenen Temperaturprogramms. Die Temperatur beider Materialien bleibt identisch bis zum Eintreten eines thermisch verursachten Vorgangs wie bspw. Schmelzübergang, Zersetzung oder Änderung in der Kristallstruktur. Dann ergibt sich in Abhängigkeit eines endothermen oder exothermen Prozesses eine Temperaturdifferenz, d.h. die Proben temperatur sinkt entweder (Energie aufnehmend) oder steigt an (Energie abgebend).

Die TG befasst sich mit der Messung der Masseänderung eines Stoffes in Abhängigkeit von der Temperatur oder der Zeit. Bei der Versuchsdurchführung wird die Probe mit einer konstanten Rate geheizt, worauf sich nach einer bestimmten Zeit die Organik zu zersetzen beginnt. Die Masseänderung ist hierbei eine fundamentale Probeneigenschaft, wohingegen die dazugehörige Temperatur von der Heizrate, Messatmosphäre und Beschaffenheit des Stoffs abhängt. [147]

Für die bessere Vergleichbarkeit der Masseabnahmen wurden die Xerogele aller Systeme bei 120 °C über Nacht im Trockenschrank gelagert, damit leichte organische Verbindungen evaporieren können und für alle Xerogele die gleichen Anfangsbedingungen vorliegen. Die Versuche wurden mithilfe eines Geräts der Fa. Netsch (Typ STA 409) durchgeführt. Analog zur Wärmebehandlung der Membranschichten wurden die Messungen mit einer Aufheiz- und Abkühlrate von 1 K/min bis über 800 °C unter Luft unternommen.

3.2.2.2 Helium-Pyknometrie

Mithilfe der Helium-Pyknometrie lässt sich die Dichte von Festkörpern ermitteln. Sie ist erforderlich, um die Porositäten (vgl. Kapitel 3.2.2.3) der kalzinierten $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ - und SiO_2 -basierten Pulver zu berechnen.

Das Messprinzip basiert auf der Verdrängung von Gasvolumen aus einem bekannten Messraumvolumen. Für die Dichtebestimmung wird in die Probekammer (V_{PK}) eine definierte Masse eingewogen, das Volumen verschlossen und evakuiert. Anschließend wird ein definierter Heliumdruck (p_1) in der Referenzkammer (V_{Ref}) aufgebracht und das Ventil zur Probenkammer

geöffnet. Der Gesamtdruck (p_2) wird gemessen und aus den Volumina der beiden Kammern kann das Probenvolumen nach folgender Gleichung berechnet werden:

$$V_{\text{Probe}} = V_{\text{PK}} - V_{\text{Ref}} \cdot \frac{p_2}{p_1 - p_2} . \quad (15)$$

Aus diesem Volumen sowie der Probenmasse wird die Reindichte des Materials berechnet. [148] Die Dichtemessungen wurden mithilfe des Messgeräts Ultrapycnometer 1000 der Fa. Quantochrome Instruments durchgeführt.

3.2.2.3 N_2 , 77 K-Physisorptionsmessungen

Die Kenntnis über das Porenvolumen, der spezifischen Oberfläche und der Porengrößenverteilung der porösen Materialien ist für die Werkstoffbewertung von großer Bedeutung. Da bei mikroporösen und mesoporösen Stoffen aufgrund ihrer kleinen Porengrößen keine klassischen Methoden für die Bestimmung der Porencharakteristik anzuwenden sind, bedient man sich der Physisorption als Charakterisierungstechnik. Dabei kann die Porenstruktur von den Sol-Gel-Funktionsschichten nicht unmittelbar untersucht werden, da aufgrund der geringen Schichtdicke ($< 200 \text{ nm}$) zu geringe Mengen an Material vorhanden sind. Daher ist die Messung nur an trägerlosem Membranmaterial möglich.

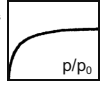

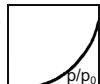



Bei der Physisorption werden Moleküle aus einer Gasphase (Adsorptiv) durch physikalische Kräfte wie z.B. Van-der-Waals-Kräfte an die Grenzfläche eines Körpers (Adsorbens) gebunden. Dabei bleiben die adsorbierten Teilchen (Adsorbat) nicht an demselben Ort, sondern bewegen sich entlang der Oberfläche. Dieser Gesamtvorgang wird Adsorption genannt und stellt einen exothermen Prozess dar, da die kinetische Energie und die Adsorptionsenergie des Teilchens abgegeben werden. Der Adsorptionsprozess ist reversibel, da die Moleküle bei Zugabe einer ähnlich hohen Energie die Fläche wieder verlassen können. Dieser Vorgang wird als Desorption bezeichnet. [149]

Die Ermittlung der Porencharakteristik basiert auf der druckabhängigen Messung der Menge eines inerten Gases, das bei einer konstanten Temperatur von einer anfänglich unbesetzten Festkörperfläche aufgenommen oder abgegeben wird. Die Untersuchung wird meist bei kryogenen Temperaturen (Temperatur des Flüssigstickstoffs am Siedepunkt bei 1 bar: 77,35 K) durchgeführt. Experimentell werden bei einer Messung die Adsorptions- und Desorptionsisothermen bestimmt, die im resultierenden Graph in Form des adsorbierten Gasvolumens pro Masse des Feststoffes $V_{\text{ads}} [\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}]$ als Funktion des Relativdruckes p/p_0 (Verhältnis des aktuellen Druck zum Dampfdruck des Gases) angegeben werden. Die Gasmenge kann hierbei entweder gravimetrisch oder volumetrisch gemessen werden. Anschließend können verschiedene Adsorptionsmodelle eingesetzt werden, um die experimentellen Daten auszuwerten. [33, 149-151]

Auswertung der Physisorptionsisotherme

Die ermittelten Physisorptionsisotherme können meist einem von sechs Typen zugeordnet werden (vgl. Tabelle 9) [41, 151]. Diese Typen wurden nach Brunauer, Deming, Deming und Teller klassifiziert (BDDT-Klassifizierung). [152]

Tabelle 9: Sechs Typen der Physisorptionsisothermen nach der BDDT-Klassifizierung.

Typ I		Typisch für mikroporöse Festkörper und Chemisorption-Isotherme.
Typ II		Typisch für nicht-poröse oder makroporöse Festkörper.
Typ III		Typisch für Dampf-Adsorption.
Typ IV		Typisch für mesoporöse Festkörper; Hysteresisschleife aufgrund Kapillarkondensation in den Mesoporen.
Typ V		Typisch für Dampf-Adsorption; Hysteresisschleife lässt auf einen mesoporösen Festkörper schließen.
Typ VI		Typisch für schrittweise Mehrschichtbelegung.

Nach der Langmuir-Theorie [153] bildet sich eine monomolekulare Gasschicht auf der Grenzfläche, so dass sich aus der adsorbierten Gasmenge die spezifische Oberfläche nach folgender Gleichung berechnen lässt:

$$s = \frac{V_m \cdot \sigma_{Ads} \cdot N_A}{m \cdot V_O}, \quad (16)$$

wobei s [$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$] die spezifische Oberfläche, V_m [cm^3] das Gasvolumen zur Ausbildung einer Monomolekularschicht, σ_{Ads} [m^2] die von einem einzigen adsorbierten Gasmolekül besetzte Fläche (im Fall von Stickstoff $16,2 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$), N_A die Avogadro-Konstante, m [g] die Masse der Probe und V_O [cm^3] das molare Volumen des Gases bezeichnen. [149]

Da hingegen Brunauer, Emmett und Teller (BET) [154] in ihrer realitätsnäheren Ansicht von einer multimolekularen Belegung ausgehen, wurde die Adsorptionstheorie erweitert. Nach der

sogenannten BET-Formel lässt sich V_m unter Berücksichtigung einer mehrlagigen Schicht berechnen:

$$V_a = \frac{V_m \cdot C \cdot p}{(p_0 - p) \cdot \left[1 + (C - 1) \cdot \frac{p}{p_0} \right]}, \quad (17)$$

wobei p der Gleichgewichtsdruck, p_0 der Sättigungsdampfdruck des verwendeten Gases, C eine temperaturabhängige, stoffspezifische Konstante und V_a das bei p adsorbierte Gasvolumen darstellen.

Der Porendurchmesser und somit eine Porengrößenverteilung kann durch die Verwendung der Kelvin-Gleichung bestimmt werden:

$$\ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = -\left(\frac{2 \cdot \gamma \cdot V_l \cdot \cos \theta_{KW}}{R \cdot T \cdot r_k}\right), \quad (18)$$

wobei γ die Oberflächenspannung, V_l das Molvolumen der kondensierenden Flüssigkeit, θ_{KW} den Kontaktwinkel und r_k den Kelvin-Radius oder Krümmungsradius bezeichnen. Für zylindrische Poren gilt $r_p = r_k + h_s$ mit h_s als Dicke der adsorbierten Schicht.

Die wichtigste Herangehensweise zur Ermittlung der Porengrößenverteilung ist die BJH-Methode nach Barrett, Joyner und Halunder. [155] Bei diesem Verfahren werden gedanklich die mit adsorbierten Gas kondensierten Poren (typischerweise bei $p/p_0 = 0,995$) schrittweise entleert. Durch die stufenweise Abnahme des Partialdrucks nimmt der Porenhalt entsprechend der Porengröße ab, wobei entweder dem Adsorptions- oder Desorptionsast abwärts gefolgt werden kann. Diese Methode ist auf Poren mit $d_p > 2$ nm limitiert, da in kleineren Poren kein Flüssigkeitsmeniskus aufgrund der zu geringen Anzahl an Molekülen gebildet werden kann. Sie kann somit nur bei mesoporösen Materialien eingesetzt werden. [149]

Horváth und Kawazoe [156] entwickelten eine Berechnungsmethode zur Bestimmung der effektiven Größenverteilung von schlitzförmigen Mikroporen. Bei dieser Methode wird bei der Adsorption eine Änderung der freien Gibbschen Enthalpie des Adsorptivs angenommen. Mithilfe eines Potentialansatzes für die Adsorptionswärme werden der Relativdruck des Adsorptivs und der Atomabstand der Porenwände in Beziehung gebracht. Die effektive Porenweite ergibt sich aus dem Atomabstand der Porenwände abzüglich des Atomdurchmessers des Adsorbens.

Saito und Foley [157] erweiterten den Ansatz von Horváth und Kawazoe auf die Ermittlung der Größenverteilung von zylindrischen Mikroporen. Dabei verfolgten sie die gleichen Annahmen und gingen zusätzlich von perfekt zylindrischen Poren mit unbegrenzter Länge aus.

Bestimmung der Porositäten

Die Porositäten ε [%] lassen sich mit folgender Formel berechnen:

$$\varepsilon = \frac{V_{\text{Def. Poren}}}{V_{\text{gesamt}}} \cdot 100 \% = \frac{V_p}{V_p + 1/\rho} \cdot 100 \% \quad [158], \quad (19)$$

wobei V_p [ml·g⁻¹] das totale Porenvolumen und ρ [g·ml⁻¹] die Dichte der Probe darstellen. V_p wurde durch die gerätespezifische Software nach der Gurvich-Regel [159] ermittelt, wonach alle Poren des Festkörpers bei dem Relativdruck $p/p_0 = 0,95$ mit dem flüssigen Adsorptiv gefüllt sind.

3.2.2.4 Röntgendiffraktometrie

Die Röntgendiffraktometrie (X-Ray Diffraction – XRD) ist ein etabliertes Verfahren zur Strukturaufklärung von Materialien und speziell von Kristallen. Die Kenntnis über das Gefüge der Materialien sowie über die Phasenumwandlungstemperaturen ist im Rahmen dieser Arbeit in Bezug auf die Materialeigenschaften – insbesondere hinsichtlich des Verständnisses von Transportmechanismen von Gasen durch mikroporöses Membranmaterial – von großer Bedeutung. Der Phasenbestand wurde nach unterschiedlichen Wärmebehandlungstemperaturen bestimmt, um die Umwandlungstemperatur zu identifizieren, bei der die anfangs amorphe Phase des Sol-Gel-Materials in eine kristalline Struktur übergeht.

Das Prinzip der Röntgendiffraktometrie beruht auf der Beugung von Röntgenstrahlen an geordneten Strukturen. Röntgenstrahlung entsteht, wenn ein hoch beschleunigtes Elektron ein kernnahes Elektron aus einem Atom herausschießt und diese Position von einem Elektron einer entfernteren Schale aufgefüllt wird. Dabei wird infolge des Energieunterschieds Röntgenstrahlung mit einer bestimmten Wellenlänge ($K\alpha_1$) abgegeben. Diese Wellenlänge befindet sich in einem Bereich zwischen 1 pm und 10 nm und liegt in der gleichen Größenordnung wie die Atomabstände in einem Kristallgitter. Da beide in derselben Dimension liegen, können die Röntgenstrahlen an den Elektronenhüllen der Atome in der Probe gebeugt werden. Die gebeugten Wellen können je nach Atomabstand konstruktiv oder destruktiv interferieren. Konstruktive Interferenzen treten bei Kristallen nur bei bestimmten Winkeln auf, die nach der folgenden Bragg'schen Gleichung in Beziehung zum Netzebenenabstand des Kristalls steht:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta, \quad (20)$$

wobei n den Grad des betrachteten Maximums als ganze Zahl, λ [nm] die Wellenlänge der Röntgenstrahlung, d [nm] den Netzebenenabstand und θ [°] den Einfallswinkel der Strahlung gegenüber der Netzebene darstellen. Da jedes Kristallgitter ein charakteristisches Reflexmuster aus konstruktiven Interferenzen besitzt, kann durch den Vergleich mit Referenzreflexen der JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) der vorliegende Phasenbestand

ermittelt werden. [160] Die XRD-Untersuchungen wurden mithilfe des Diffraktometers D4 Endeavor der Fa. Bruker AXS durchgeführt.

Die ausgewählten Zusammensetzungen des $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ -Systems wurden in Schichtform untersucht. Im Gegensatz zur Pulverform kann das Substrat die Schicht während der Wärmebehandlung an der Schrumpfung behindern und dadurch hohe Spannungen induzieren, die Verdichtung verzögern und Phasenumwandlungen beeinflussen [69]. Als Substrat wurden Silizium-Wafer mit (100)-Orientierung mit bekannten röntgenographischen Reflexen herangezogen. Die Sole wurden über das Spincoating-Verfahren auf die Wafer aufgebracht und bei Temperaturen von 400-800 °C (2 h) mit einer Aufheizrate von 1 K/min wärmebehandelt. Zur Vermeidung der Überlagerungen der Schichtinformation durch die intensiven Siliziumreflexe und der dadurch erschwerten Interpretation wurde das Substrat vor der Messung so orientiert, dass beim Durchlaufen der Messspur keine Siliziumreflexe auftreten. Eine geeignete Orientierung wurde über eine Texturmessung an einem Silizium-Wafer ermittelt.

Die undotierten und dotierten SiO_2 -Materialien wurden zur Phasenbestandsaufnahme ausschließlich in Pulverform untersucht. Die Phasenbestände wurden bei den Kalzinierungstemperaturen von 500 und 800 °C ermittelt.

3.2.2.5 Transmissionselektronenmikroskopie

Zur Untersuchung der kalzinierten Pulver der $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ - sowie SiO_2 -basierten Sol-Gel-Materialien wurden Messungen mittels Transmissionselektronenmikroskop (TEM) unternommen. Im Fokus lag die Ermittlung der Größe und Kristallinität der Partikel.

Die Sole wurden für diese Untersuchung unter Umgebungsbedingungen getrocknet und analog zu den Wärmebehandlungen der Membranschichten bei 500 °C für 2 h ($\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ -Pulver) und 500 °C für 3 h (SiO_2 -basierte Pulver) kalziniert. Das Pulver wurde anschließend fein gemahlen und in einem alkoholischen Lösungsmittel dispergiert. Als Probenaufnehmer diente ein kleines Kupfernetz mit dazwischen liegendem Graphit. Im Graphit selbst befand sich ebenfalls eine Perforation mit ca. 2,5 µm großen Löchern. In Abbildung 16 ist die Perforation mit und ohne Probenmaterial dargestellt. Die Probenpräparation bestand aus dem Tauchen des Aufnehmers in die Lösung, so dass sich die Partikel auf das Graphit oder an den Löchern absetzen konnten. Nach einer Trocknungszeit von 10 min wurde der Aufnehmer in das TEM eingeschleust und die abgesetzten Partikel untersucht.

Die Messungen an den Sol-Gel-Pulvern wurden am FZJ im Ernst-Ruska-Centrum (ER-C) mithilfe des Transmissionselektronenmikroskops Tecnai F20 (U = 200 kV) der Fa. FEI durchgeführt. Die Funktionsweise des TEM wird in Kapitel 3.2.3.1 erläutert.

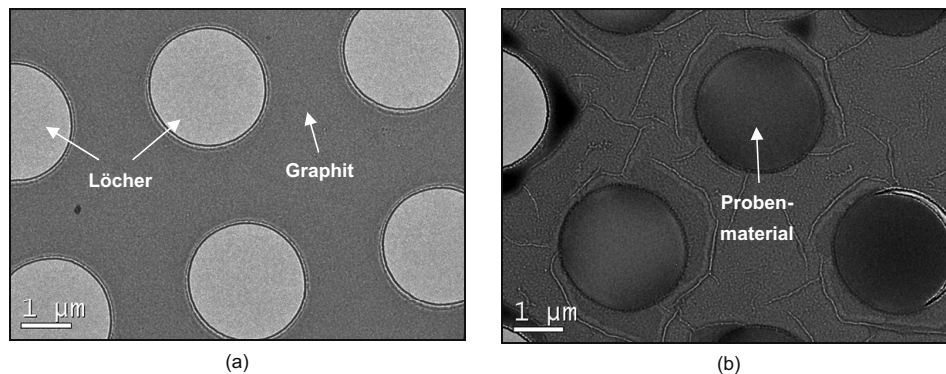


Abbildung 16: Perforierter Graphit des Probenaufnehmers (a) ohne und (b) mit Probenmaterial.

3.2.2.6 Infrarotspektroskopie

Die Infrarotspektroskopie ist ein physikalisches Analyseverfahren und kann allgemein zur Strukturklärung unbekannter Substanzen und zur qualitativen Bestimmung von bekannten Substanzen eingesetzt werden. Diese Methode wurde zur Ermittlung von möglicherweise rückständigem Inhibitor (DEA), der nach der Kalzinierung von $\text{Ti}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ -Pulver bei 500 °C (2 h) unverbrannt geblieben war, verwendet. Anhand dieses Befunds können Rückschlüsse über eine mögliche Porenverstopfung oder über unreaktierte Prekursorteilchen infolge der reduzierten Reaktivität gezogen werden. Die Untersuchungen wurden am FZJ in der Zentralabteilung für chemische Analysen (ZCH) durchgeführt.

Das Messprinzip beruht auf der Anregung von Energiezuständen in Molekülen. Stoffe zeigen allgemein die Eigenschaft, dass sie bei der Bestrahlung von elektromagnetischen Wellen bestimmte Frequenzbereiche adsorbieren. Da infrarotes Licht mit einer Wellenlänge von 800 nm bis 1 mm energetisch im Frequenzbereich der Schwingungsniveaus von Molekülbindungen liegt, werden durch die Adsorption Bindungsschwingungen angeregt, die im gemessenen Spektrum als Peaks zu erkennen sind. Da Bindungen charakteristische Energien bzw. Frequenzen zuzuordnen sind, sind mit diesem Verfahren Materialidentifikationen möglich. [161, 162]

Zunächst wurden die Ausgangschemikalien und ausgewählte Zwischenschritte der $\text{TiO}_2/\text{TiO}_2$ -Solsynthese (Verhältnis $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2 = 1/1$) mit variierendem DEA-Gehalt in flüssiger Form als Referenzen gemessen. Das kalzinierte $\text{Ti}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ -Pulver wurde mit Kaliumbromid (KBr), das die Matrix der Mischung darstellt, vermischt, unter hohem Druck verpresst und über Transmissionsstrahlung untersucht. Die Messungen wurden mithilfe des Infrarotspektrometers Vertex 70 der Fa. Bruker Optic GmbH durchgeführt.

3.2.3 Membran-Charakterisierung

3.2.3.1 Elektronenmikroskopie

Rasterelektronenmikroskopie

Mithilfe der Rasterelektronenmikroskopie (REM) wurden sowohl die Bruchflächen als auch die Oberflächen der $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ - sowie der SiO_2 -basierten Membranen untersucht. Die Proben wurden hinsichtlich Schichtqualität (Dicke, Bedeckung, Homogenität), Morphologie und Topologie betrachtet. Des Weiteren sollten auf den Membranoberflächen mögliche Defekte, Fehlstellen und Risse identifiziert werden.

Das Prinzip des Rasterelektronenmikroskops beruht auf der zeilenweisen Abrasterung der Probenoberfläche mithilfe eines gebündelten Elektronenstrahls. Das bestrahlte Objekt befindet sich dabei im Hochvakuum zur Vermeidung von Wechselwirkungen mit den Atomen und Molekülen in der Luft. Trifft der energiereiche Elektronenstrahl auf die Probenoberfläche auf, werden verschiedene Signalarten – wie Sekundärelektronen (SE), Rückstreuelektronen (BSE – Backscattered Electrons) und Röntgenfluoreszenz – erzeugt. Anhand dieser Signale können Informationen über die Beschaffenheit des Untersuchungsobjekts erhalten werden.

Die Sekundärelektronen werden durch die Primärelektronen des auftreffenden Strahls infolge der Interaktion mit den Atomen der Probe erzeugt. Aufgrund ihrer geringen Energie stammen sie aus den oberflächennahen Atomlagen und stellen somit die Probentopografie dar.

Als Rückstreuelektronen werden von dem Objekt reflektierte Primärelektronen bezeichnet. Die detektierte Signalstärke dieser Elektronen hängt im Wesentlichen von der mittleren Ordnungszahl des Materials ab. Folglich führen schwere Elemente zu einer starken Rückstreuung und erscheinen auf der Abbildung als helle Bereiche, wohingegen leichte Elemente dunkler wiedergegeben werden. Daher wird das Rückstreuelektronenbild auch als Materialkontrastbild bezeichnet und lässt Rückschlüsse in Bezug auf unterschiedliche chemische Phasen auf der Probenoberfläche zu.

Für die Bestimmung der Elementzusammensetzung kann bei der Röntgenmikroskopie die charakteristische Röntgenstrahlung genutzt werden. Diese entsteht, wenn ein Elektron des Elektronenstrahls ein kernnahes Elektron eines Atoms in der Probe trifft und entfernt. Die freie Stelle wird sofort von einem energiereichen Elektron aus einem höheren Orbital besetzt. Als Ausgleich für die Energiedifferenz wird ein Röntgenquant frei, wobei die Röntgenstrahlung unverkennbar für den jeweiligen Elektronenübergang und das entsprechende Element ist. Somit findet eine eindeutige Zuordnung der chemischen Zusammensetzung statt.

Für die Untersuchung wurden die Membranen auf eine Größe von ca. $10 \times 10 \text{ mm}^2$ verkleinert. Die keramischen Membranen wurden mit einer Zange bei Raumtemperatur gebrochen, wohingegen die metallgestützten Membranen in Flüssigstickstoff gekühlt (zur Erhöhung der Sprödigkeit) und

mithilfe eines Meißels entzweit wurden. Die Analyse wurde am FZJ im IEF-1 mithilfe des Rasterelektronenmikroskops Ultra55 mit einem Si(Li)-Detektor der Fa. Zeiss durchgeführt.

Transmissionselektronenmikroskopie

Die Nanostruktur und die Kristallinität der Membranschichten sowie die Verteilung der Dotanden (im Fall der SiO₂-basierten Schichten) wurden mithilfe der Transmissionselektronenmikroskopie untersucht.

Die Funktionsweise des TEM beruht im Gegensatz zum REM auf dem Durchstrahlen von Elektronen durch das Objekt. Dieses muss für eine vollständige Durchstrahlbarkeit entsprechend dünn sein, wobei die Ordnungszahl der Atome der Probe, die Höhe der Beschleunigungsspannung und die gewünschte Auflösung wichtige Abhängigkeitsparameter für die Objektdicke darstellen. Im Fall einer gewünschten hohen Auflösung sowie bei hohen Ordnungszahlen und niedriger Beschleunigungsspannung ist eine geringe Objektdicke erforderlich.

Die Elektronen des Elektronenstrahls werden teilweise an den Atomen der Probe gestreut und abgelenkt. Mithilfe einer Kontrastblende können nur die Elektronen durchgelassen werden, die nicht gestreut werden. Aufgrund der unterschiedlichen Streustärke von Atomen mit verschiedenen Ordnungszahlen bzw. von dickeren Objektbereichen wird der entstehende Abbildungskontrast in diesem Fall als Massendickenkontrast bezeichnet, der gerade bei amorphen Proben die Deutung vereinfacht. Durch weiteres Öffnen der Blende können stärker gebeugte Elektronen passieren, wobei einerseits der Kontrast reduziert wird, andererseits jedoch beugende Strukturen sichtbar werden. Dieser Kontrast kristalliner Materialien wird Beugungskontrast genannt. Zur Interpretation der Kristallstruktur der Probe verhilft das Elektronenbeugungsbild (EDP – Electron Diffraction Pattern), das durch eine Änderung des Projektivlinsensystems am TEM erhalten wird.

Bei der Probenpräparation wird mithilfe eines Focused Ion Beam (FIB) in Form eines Gallium-Ionenstrahls eine Lamelle aus der Probe herausgenommen. Eine auf der Oberfläche aufgebrachte Wolframschicht schützt die Funktionsschicht vor Manipulation durch den Ionenstrahl. Nach der Befestigung dieser Lamelle an einem Probenhalter wird sie gedünnt, damit sie für Elektronen vollständig durchlässig wird.

Die TEM-Untersuchungen der Membranen wurden an der Ruhr-Universität Bochum am Institut für Werkstoffwissenschaften der Fakultät Maschinenbau mithilfe des Transmissionselektronenmikroskops Tecnai F20 (U = 200 kV) der Fa. FEI durchgeführt.

3.2.3.2 Einzelgasmessung

Für die Ermittlung der Leistungsdaten der TiO₂/ZrO₂- und SiO₂-basierten Gastrennmembranen wurden Einzelgasmessungen durchgeführt. Mit diesem Verfahren können Durchflüsse von

verschiedenen Einzelgasen bei unterschiedlichen Temperaturen und Druckdifferenzen gemessen werden. Die Durchflusswerte werden zur Berechnung der Permeationen, Permselectivitäten sowie darüber hinaus bei Variation der Messtemperatur zur Bestimmung der Aktivierungsenergien benötigt. Diese Größen geben Aufschluss über den Porencharakter der Funktionsschicht. In dieser Arbeit wurden die Messgase He (Linde, Reinheit 4.5), H₂ (Linde, Reinheit 4.5), CO₂ (Linde, Reinheit 4.5) und N₂ (Linde, Reinheit 2.8) eingesetzt. In Abbildung 17 ist der schematische Aufbau der Einzelgasmessanlage sowie dieser des Membranmoduls dargestellt.

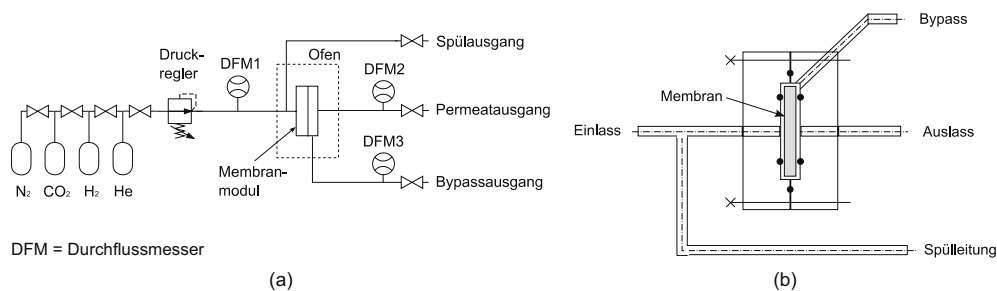


Abbildung 17: Schematischer Aufbau der (a) Einzelgasmessanlage und des (b) Membranmoduls.

In der oben gezeigten Anordnung wird der Feeddruck über den Druckregler (Pressure Controller 5866 series der Fa. Brooks) zwischen 0 und 5 bar eingestellt. Der transmembrane Differenzdruck ergibt sich aus dem Druckunterschied auf der Feed- und Permeatseite. Da das Permeat in die Umgebung geleitet wird, beträgt der permeatseitige Druck 1 bar. Der Gasfluss auf der Feedseite kann mithilfe des Durchflussmessers DFM1 (Smart Mass Flow Meter der Fa. Brooks, Maximaldurchfluss: 40 ml/min) überwacht werden. Das Membranmodul befindet sich in einem Trocknungs-ofen, dessen maximale Temperatur auf 200 °C aufgrund der thermischen Stabilität der Vitondichtringe im Modul limitiert ist. Vor dem Membranmodul zweigt die Spülleitung ab, die bei Gaswechsel zum Entfernen des Altgases aus dem System mithilfe eines Ventils geöffnet wird. Die Membran befindet sich – mit der Funktionsschicht der Feedseite zugewandt – zwischen den beiden Modulhälften und wird auf beiden Oberflächen mit jeweils einem Dichtring abgedichtet. Über die Größe des Dichtrings kann die durchströmte Membranfläche berechnet werden ($A = 3,14 \text{ mm}^2$). Die beiden Modulhälften werden über sechs Schrauben zusammengeschlossen und mit einem weiteren Dichtungsring abgedichtet. Der Permeatdurchfluss wird über den Durchflussmesser DFM2 (Smart Mass Flow Meter der Fa. Brooks, Maximaldurchfluss: 40 ml/min) gemessen, wobei der feedseitige Druck stets so eingestellt wurde, dass der maximale Durchfluss nicht überschritten wurde.

Über eine Bypassleitung, die zum sensiblen Durchflussmesser DFM3 (Smart Mass Flow Meter der Fa. Brooks, Maximaldurchfluss: 8 ml/min) führt und während der Messung stets geschlossen bleibt, können bei abgeriegelter Permeatleitung auffällige Gasflüsse registriert werden, die auf eine gebrochene Membran, eine defekte Funktionsschicht oder auf fehlerhafte Dichtungsringe

deuten. Alle Durchflussmesser sind mit einem PC verbunden, mit dem die Durchflüsse aufgezeichnet und ausgewertet werden.

Nach dem Einbau der Membran in das Modul wurde es über mehrere Stunden im Trockenschrank bei entsprechender Messtemperatur geheizt. Die Membran und die Leitungen wurden vor jedem Gaswechsel ausreichend gespült. Der Durchflussmittelwert einer Messung wurde über die Zeit bestimmt, in der die Standardabweichung $< 0,03 \text{ ml/min}$ betrug. Die Genauigkeit der Durchflussmesser liegt bei $\pm 0,5 \%$ des aktuellen Messwertes mit $\pm 0,1 \%$ des Full-Scales.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Charakterisierung des α -Al₂O₃-Substrats

Zur Herstellung der keramischen Substrate wurden zunächst Grünkörper aus α -Al₂O₃-Pulver über das Vakuum-Schlickerguß-Verfahren geformt. Diese wurden anschließend bei 1100 °C für 1 h gesintert und auf einen Durchmesser von 36 mm und eine Dicke von 2 mm geschliffen. In Abbildung 18 ist die Bruchfläche eines α -Al₂O₃-Substrats in verschiedenen Vergrößerungen dargestellt. Die Partikelgröße wird bei der höchsten Vergrößerung in Abbildung 18c auf ca. 300 nm gesichtet und entspricht der Herstellungsangabe des Pulverlieferanten von 0,32 μ m sowie den ermittelten Werten von 300 bis 400 nm anderer Literaturstellen [163, 164]. Die hergestellten Substrate weisen Poren mit einer Größe von 80-100 nm [81] und eine Porosität von 30-40 % [78, 136] auf.

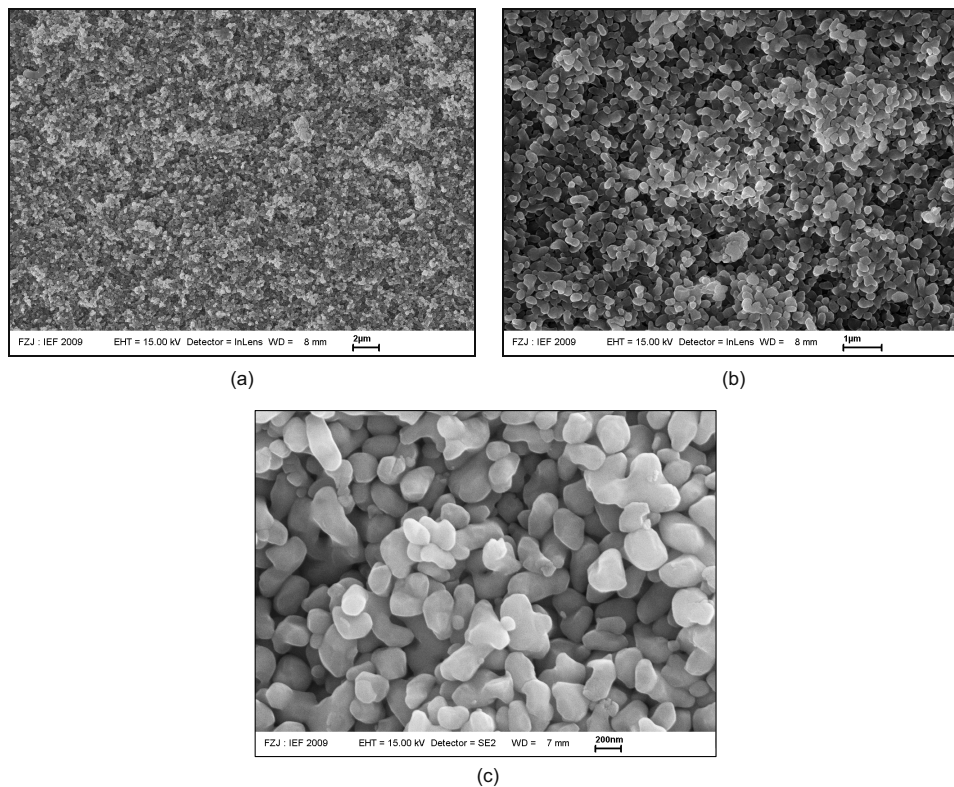


Abbildung 18: REM-Bilder der Bruchfläche eines α -Al₂O₃-Substrats (1100 °C, 1 h) bei verschiedenen Vergrößerungen in (a)-(c); die Partikelgröße des Substrats wird auf ca. 300 nm gesichtet.

4.2 Charakterisierung der γ -Al₂O₃-Zwischenschicht

Für die Herstellung der mesoporösen Zwischenschicht wurde die Beschichtung von AlO(OH) aufgrund der einfachen Beschichtbarkeit und der resultierenden glatten Schichtoberfläche verwendet. Das Sol wurde über die kolloidale Sol-Gel-Route synthetisiert und mittels vertikaler Tauchbeschichtung beschichtet.

4.2.1 Sol-Charakterisierung

Partikelgrößenverteilung

Die Synthese des kolloidalen AlO(OH) ergab ein stabiles Sol mit einer engen monomodalen Partikelgrößenverteilung zwischen 10 und 100 nm. Es besaß eine durchschnittliche Partikelgröße von ca. 30 nm und konnte aufgrund der unempfindlichen Synthese gut reproduziert werden (vgl. Abbildung 19). Die Partikelgröße ist vergleichbar mit anderen Literaturstellen [81, 133]. Obwohl das Sol mehrere Monate ohne Anzeichen von Niederschlag aufbewahrt werden konnte, wurde es ausschließlich innerhalb der ersten vier Wochen nach der Herstellung verwendet.

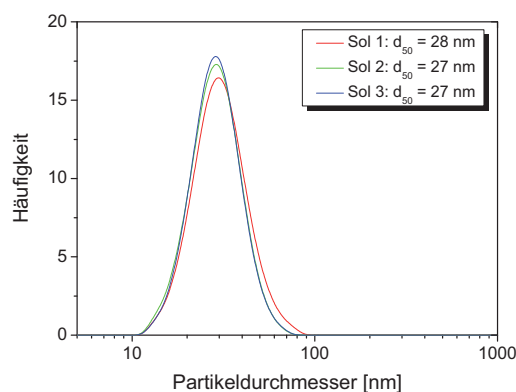


Abbildung 19: Monomodale Partikelgrößenverteilung von kolloidalen AlO(OH)-Solen mit durchschnittlichen Partikelgrößen von ca. 30 nm.

Viskositätsmessung

Vor der Beschichtung wurde dem AlO(OH)-Sol der Binder PVA in einem volumetrischen Verhältnis von AlO(OH)/PVA = 3/2 beigemischt. Das PVA dient als Trocknungshilfe der Schicht, das dank des langsamen Trocknungsverhaltens ein rasches Zusammenfallen des Sol-Gel-Netzwerks und somit die Rissbildung oder ein Abplatzen der Schicht verhindert. Gleichzeitig erhöht das PVA die Viskosität des wegen der nanoskaligen Partikel niedrig-viskosen Sols, was zu einer homogenen Schichtauftragung führt, die Infiltration des Sols in die grobe Porenstruktur des Substrats verhindert und somit die Abscheidung einer dickeren Schicht erlaubt.

Die Abhängigkeit der Viskosität von der Scherrate ist in Abbildung 20 dargestellt. Der Verlauf zeigt, dass mit zunehmender Scherrate die Viskosität leicht abnimmt. Aufgrund der scherratenabhängigen Viskositätsänderung verhält sich die AIO(OH)-PVA-Mischung wie ein Nicht-Newtonsches Medium. Die Scherratenabhängigkeit ist vor allem bei geringen Scherraten dominant. Für die Schichtauftragung über Tauchbeschichtung ist der Viskositätswert bei einer Scherrate von 10 s^{-1} von Interesse [165]. An dieser Stelle beträgt der Viskositätswert ca. $7\text{--}7,5 \text{ mPa}\cdot\text{s}$. Die durchgeführten Tauchbeschichtungen zeigten mit diesem Sol sehr gute Schichtabscheidungsergebnisse aufgrund des homogenen Beschichtungsverhaltens und der guten Adhäsion des aufgetragenen Films. Der positive Einfluss des PVA-Additivs ist anhand des stabilen freistehenden AIO(OH)/PVA-Xerogels in Abbildung 20b zu erkennen. Durch das verbesserte Trocknungsverhalten und den geförderten Partikelzusammenhalt gewinnt das Xerogel an Festigkeit. Die Transparenz des Xerogels beweist eine Ausbildung der Schicht ohne Risse, die aufgrund der Streuung des sichtbaren Lichts ansonsten deutlich zu erkennen wären. Das PVA sorgt für einheitliche Poren und reduziert somit die Kapillarkräfte, die ansonsten während der Trocknung hohe Spannungen und ggf. Rissbildung in der Schicht bewirken [114]. Die Abnahme der Schichtspannung mit zunehmendem PVA-Gehalt wird in [70] bestätigt.

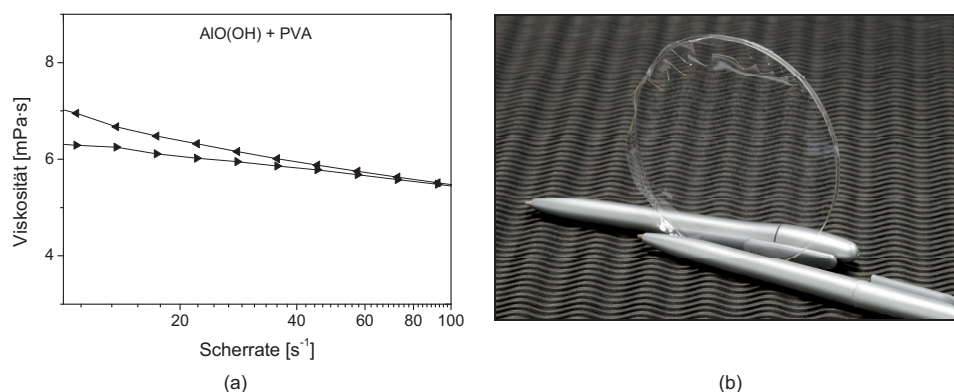


Abbildung 20: (a) Darstellung der scherratenabhängigen Viskosität der AIO(OH)/PVA-Mischung; (b) das freistehende AIO(OH)/PVA-Xerogel behält aufgrund des Bindereinsatzes (PVA) die Form der Trocknungsschale. Das verbesserte Trocknungsverhaltens sorgt für eine rissfreie Xerogel-Ausbildung.

4.2.2 Xerogel/Pulver-Charakterisierung

Thermische Analyse

Die Kenntnis über das Zersetzungsverhalten von organischen Komponenten ist für den rückstandslosen Ausbrand aus dem anorganischen Material von großer Bedeutung. Nur bei einem vollständigen Ausbrand der Organik kann gewährleistet werden, dass die offenen Poren

vollständig von Organikresten befreit sind. Gerade in Hinblick auf die Verwendung von organischen Bindern wie PVA ist die Durchführung einer thermischen Analyse erforderlich.

Das flüssige $\text{AlO}(\text{OH})$ -Sol/PVA-Gemisch wurde unter Umgebungsbedingungen getrocknet und anschließend bei 120 °C über Nacht in einem Trockenschrank geheizt. Das Zersetzungsverhalten des Xerogels ist in Abbildung 21 durch den Masseverlust (TG), den differentiellen Masseverlust (DTG) und den Energieumsatz (DTA) der durchgeführten thermischen Analyse (21-1000 °C mit 1 K/min) dargestellt.

Ab der Trocknungstemperatur von 150 °C beginnt zwischen 150 und 200 °C der Masseverlust infolge des Ausbrands von leichten Verbindungen und der Desorption von gebundenem Wasser aus dem PVA. Darauf folgt eine Vielzahl an paralleler Zersetzungsreaktion des PVA. Ab 350 °C zerfällt das Molekülgerüst der zersetzten PVA-Produkte [166]. Der Ausbrand der organischen Komponenten ist bei 500 °C vollständig abgeschlossen, wobei der gesamte Masseverlust ca. 50 % beträgt. Bei der Kalzinierungstemperatur von 600 °C kann daher mit einem rückstandslosen Ausbrand und offenen Poren der $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Schicht gerechnet werden.

Der von Messbeginn an stete exotherme Energieumsatz deutet auf einen frühen Beginn der Umwandlung des $\text{AlO}(\text{OH})$ hin, da zunächst kein Masseverlust registriert wird. Eine starke exotherme Reaktion findet bei ca. 420 °C statt, das aufgrund des einhergehenden größeren Gradienten der Massenabnahme der Entbinderung des PVA und der Dehydration des $\text{AlO}(\text{OH})$ zuzuschreiben ist (siehe DTG-Peak bei 420 °C). Nach 500 °C ergibt sich bis 1000 °C kein signifikanter Energieumsatz.

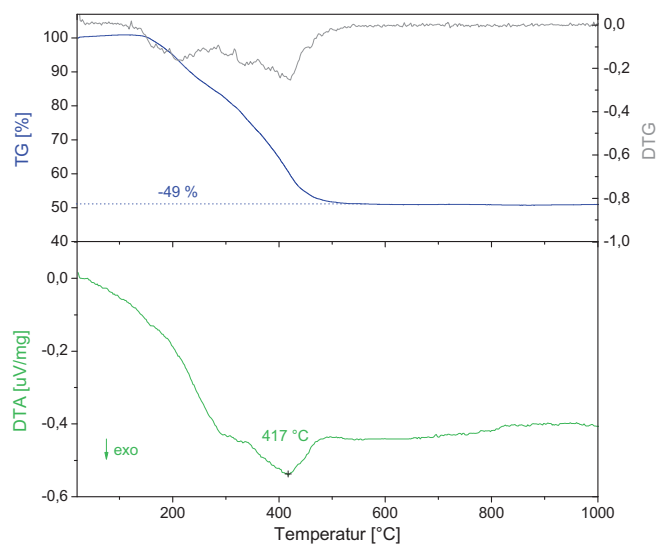


Abbildung 21: DTA-, TG- und DTG-Kurven der an getrocknetem $\text{AlO}(\text{OH})/\text{PVA}$ -Xerogel durchgeführten thermischen Analyse (Aufheizrate: 1 K/min); der Organikausbrand ist bei 500 °C abgeschlossen.

$N_{2,77\text{ K}}$ -Physisorptionsmessungen

Unter Umgebungsbedingungen getrocknetes $AlO(OH)$ /PVA-Xerogel wurde bei Temperaturen zwischen 400 und 600 °C für 3 h kalziniert. Die Porencharakteristik der kalzinierten Sol-Gel-Pulver wurde mittels N_2 -Physisorptionsmessung bei 77 K ermittelt. In Abbildung 22a-d sind die Isothermen der bei 400-800 °C kalzinierten Pulver dargestellt. Alle vier Isothermen können dem Typ IV zugeordnet werden. Die Kurvenverläufe mit einer Hysteresisschleife, welche aufgrund von Kapillarkondensation in Mesoporen hervorgerufen wird, sind typisch für mesoporöse Materialien.

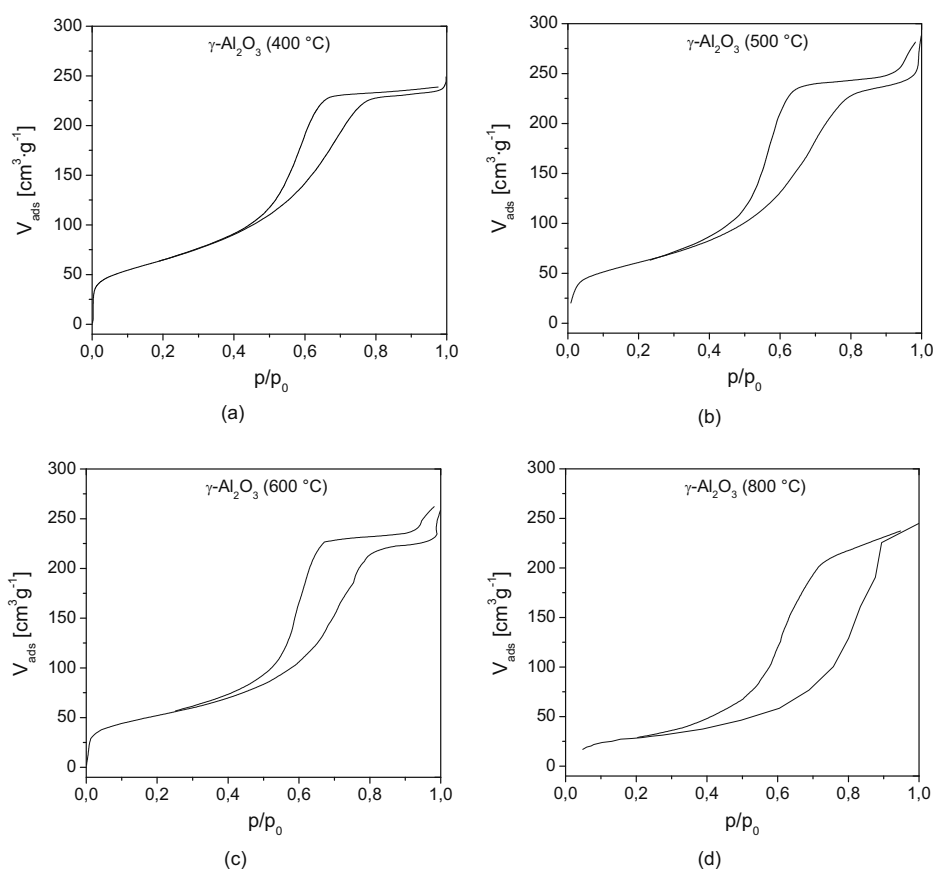


Abbildung 22: Isothermen mit Hysteresisschleife des Typs IV der $N_{2,77\text{ K}}$ -Physisorptionsmessungen an $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Sol-Gel-Pulver in Abhängigkeit der Kalzinierungstemperatur von (a) 400 °C, (b) 500 °C, (c) 600 °C und (d) 800 °C.

Der mesoporöse Charakter wird durch die Ermittlung der Porengröße d_p nach der BJH-Methode bestätigt. Die Porengrößen der Pulver liegen in einem Bereich um 5 nm und werden von der Kalzinierungstemperatur bis 600 °C nicht signifikant verändert. Bei 800 °C ist die Porengröße auf

einen Wert von 5,4 nm angestiegen. Keine temperaturabhängige Änderung des nach Gurvich berechneten Porenvolumens V_P tritt zwischen 400 und 800 °C auf. Das Porenvolumen beträgt zwischen 0,35 und 0,38 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Dagegen nimmt die spezifische Oberfläche S_{BET} mit steigender Temperatur von 234 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (400 °C) auf 102 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (800 °C) ab. Der Rückgang von S_{BET} basiert auf der mit der Temperatur zunehmenden Versinterung der $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Partikel, die gleichzeitig die starke Abnahme der Porengröße bei 800 °C erklärt. Die ermittelten Ergebnisse von d_p , V_P und S_{BET} sind in Tabelle 10 zusammengefasst.

Tabelle 10: Zusammenfassung der Porengröße d_p , des Porenvolumens V_P und der spezifischen Oberfläche S_{BET} von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Pulver in Abhängigkeit der Kalzinierungstemperatur von 400-600 und 800 °C.

T_{Kalz} [°C]	d_p [nm] (BJH)	V_P [$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$] (Gurvich)	S_{BET} [$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$]
400	4,9	0,36	234
500	4,8	0,38	220
600	5,0	0,35	188
800	5,4	0,35	102

Vergleich von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ und 6La- Al_2O_3

Zur Erhöhung der Kalzinierungstemperatur der $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Zwischenschicht unter Beibehaltung der amorphen Phase wurde dem AIO(OH)-Sol eine Lanthannitratlösung (Molverhältnis Al/La = 0,94/0,06) hinzugegeben. Die Porencharakteristik von 6La- Al_2O_3 im Vergleich zu reinem $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ist in Abhängigkeit von der Kalzinierungstemperatur von 600 und 800 °C in Abbildung 23 und Tabelle 11 ersichtlich.

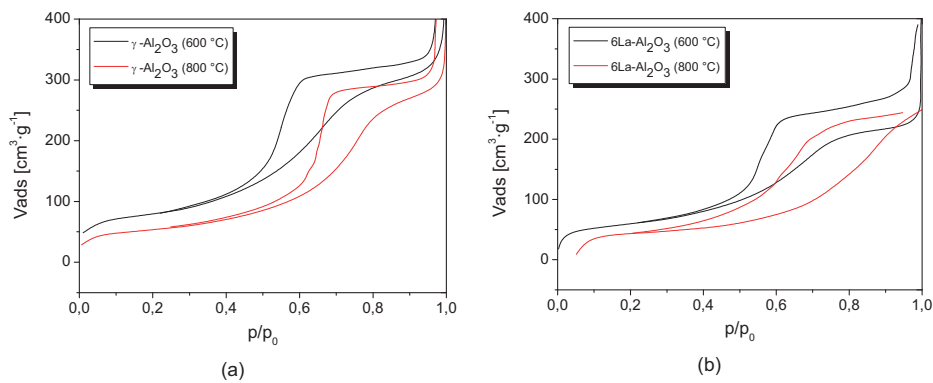


Abbildung 23: Vergleich der Isothermen von (a) reinem $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ - und (b) 6La- Al_2O_3 -Pulver nach der Kalzinierung bei jeweils 600 und 800 °C.

Alle Isothermen besitzen erwartungsgemäß einen Verlauf des Typs IV mit Hysteresisschleife und somit eindeutig mesoporösen Charakter. Der Vergleich der Porendurchmesser von undotiertem

und dotiertem Pulver bei einer Temperaturerhöhung von 600 auf 800 °C zeigt allerdings insgesamt kleine Werte von 2,35-2,95 nm. Eine mögliche Begründung liegt an den unterschiedlichen Typen des PVA, die jedoch als gleichwertig angeboten werden (Hintergrund: PVA $M_W = 72.000$ wird nicht mehr kommerziell angeboten, gleichwertiger Ersatz ist PVA $M_W = 60.000$). Die Stabilisierungswirkung des Al_2O_3 ist hauptsächlich an der verminderten Abnahme der spezifischen Oberfläche zu erkennen. Bei der Temperaturerhöhung von 600 auf 800 °C beträgt der Rückgang bei $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 33 %, bei 6La- Al_2O_3 jedoch nur 9 %.

Tabelle 11: Zusammenfassung der Porengröße d_p , des Porenvolumens V_P und der spezifischen Oberfläche S_{BET} von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Pulver und 6La- Al_2O_3 in Abhängigkeit von der Kalzinierungstemperatur von 400 und 800 °C.

	T_{Kalz} [°C]	d_p [nm] (BJH)	V_P [$\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$] (Gurvich)	S_{BET} [$\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$]
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	600	2,35	0,48	276
	800	2,95	0,43	183
6La- Al_2O_3	600	2,44	0,34	209
	800	2,86	0,35	190

Röntgendiffraktometrie

Die Beugungsreflexe von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Pulver in Abbildung 24a zeigen, dass das Gefüge bei 600 °C bereits in der kubischen Al_2O_3 -Struktur kristallisiert ist. Die breite Erhebung zwischen 30 und 40° deutet darauf hin, dass das Al_2O_3 polykristallin vorliegt. Die Erhöhung der Kalzinierungstemperatur auf 800 °C führt zu keiner Phasenumwandlung, aber zu einer leichten Vergrößerung der Kristallite, was an den schärferen Reflexe bei bspw. 46 und 67° zu erkennen ist.

Infolge der Dotierung des Lanthans wird das Gefüge in dem röntgenamorphen bzw. polykristallinen Zustand stabilisiert (vgl. Abbildung 24b). Bei 600 °C zeigen die Reflexe bei 46 und 67° bereits den Kristallisationsbeginn des kubischen $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Eine Reflexänderung kann bei einer Temperaturerhöhung auf 800 °C nicht detektiert werden. In beiden Diagrammen ist keine separate La_2O_3 -Phase zu erkennen, was darauf hinweist, dass das Lanthan fein verteilt in der Al_2O_3 -Struktur eingebaut ist oder unterhalb der Detektierungsgrenze liegt. Das Beugungsmuster beider bei 600 °C kalzinierten Al_2O_3 -Pulver entsprechen dem röntgenographischen Befund des kalzinierten $\text{AlO}(\text{OH})$ von Zahir [167].

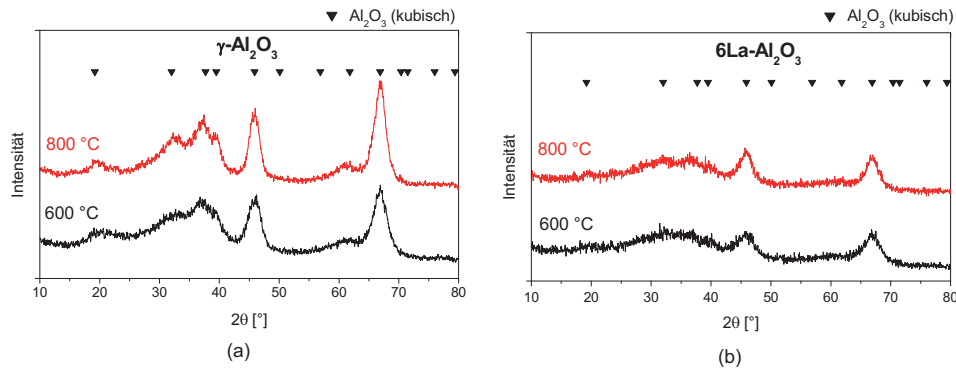


Abbildung 24: Röntgendiffraktogramme von (a) γ - Al_2O_3 und (b) $6\text{La-Al}_2\text{O}_3$ (bei jeweils 600 und 800 °C kalziniert); im Vergleich zu reinem γ - Al_2O_3 ist das dotierte Al_2O_3 in der röntgenamorphen Phase stabilisiert.

4.2.3 Schicht-Charakterisierung

Das $\text{AlO}(\text{OH})/\text{PVA}$ -Gemisch lässt sich über das vertikale Tauchbeschichtungsverfahren gut auf dem Substrat abscheiden. Nach der Kalzinierung besitzt die γ - Al_2O_3 -Schicht eine glänzende, rissfreie Oberfläche. Im Gegenlicht weist sie ein rot-grünes Farbmuster auf. Dies ist ein Indikator für eine erfolgreiche Schichtabscheidung. Eine zweite Beschichtung sorgt für eine weitere Glättung und Homogenisierung der Oberfläche, die dadurch an Glanz und intensiverem Farbmuster gewinnt.

REM/TEM

In Abbildung 25a-b sind die REM-Aufnahmen der Oberfläche einer bei 600 °C kalzinierten γ - Al_2O_3 -Zwischenschicht in verschiedenen Vergrößerungen dargestellt. Bei niedriger Vergrößerung ist in Abbildung 25a eine homogene und defektfreie Oberfläche zu sehen. Dank des Trocknungsadditivs PVA sind keine Risse oder ähnliche Fehlstellen zu entdecken. Bei höherer Vergrößerung in Abbildung 25b ist die Mikrostruktur der Oberfläche zu erkennen, die sich aus plättchenförmigen, ca. 20-40 nm langen γ - Al_2O_3 -Partikeln zusammensetzt.

Die REM-Aufnahmen der Bruchfläche zeigen in Abbildung 25c-d die homogen aufgetragene mesoporöse γ - Al_2O_3 -Schicht auf dem makroporösen α - Al_2O_3 -Substrat in verschiedenen Vergrößerungen. Deutlich zu erkennen ist die defektfreie, ca. 3-4 μm dicke γ - Al_2O_3 -Schicht, die an keiner Stelle in das makroporöse Substrat infiltriert ist. Die Oberflächenqualität des Substrats ist dank der Glättung durch die zweimal aufgetragenen Schichten erhöht und stellt somit allgemein gute Voraussetzungen für eine erfolgreiche Auftragung von Funktionsschichten dar. Die kompakte Mikrostruktur der γ - Al_2O_3 -Schicht ist in Abbildung 25d ebenfalls gut erkennbar.

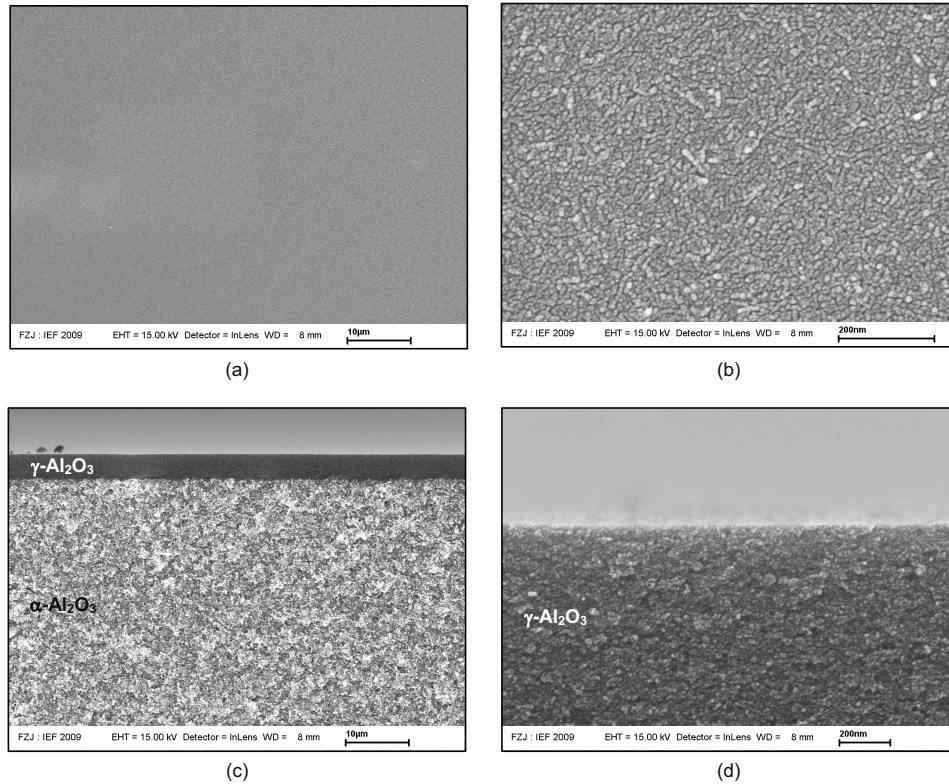


Abbildung 25: REM-Aufnahmen der $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Oberfläche (600 °C) zeigen bei niedrigerer Vergrößerung in (a) eine defektfreie, homogene Schicht und in (b) die Mikrostruktur mit 20-40 nm großen Partikeln; REM-Aufnahmen der Bruchfläche zeigen in (c) die gleichmäßig bedeckende $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Schicht mit einer Schichtdicke von 3-4 μm und verdeutlichen in (d) die kompakte Packung der mesoporösen Struktur.

Die Hellfeld-TEM-Aufnahme einer mesoporösen $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Schicht (600 °C) in Abbildung 26a zeigt eine Übersicht über die Morphologie der aus kolloidalen Nanopartikeln bestehenden Schicht. Die Größe der Partikel (dunkle Bereiche) wird hier ebenfalls auf 20-30 nm ermittelt. Auf der HRTEM-Aufnahme in Abbildung 26b bestätigen die Netzebenen eines Partikels die kristalline Phase des Al_2O_3 . In dieser Darstellung können einzelne Partikel nicht differenziert werden. Das Muster des Elektronenbeugungsbilds in Abbildung 26c kann dem kristallinen $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ zugeordnet werden.

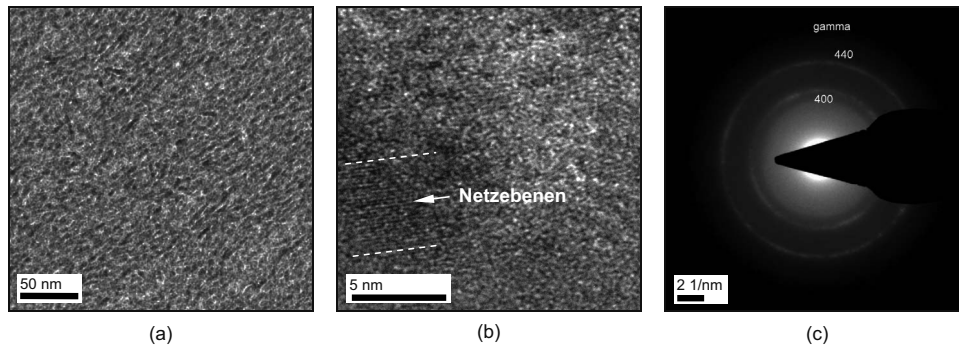


Abbildung 26: (a) Hellfeld-TEM-Aufnahme eines Ausschnitts aus einer γ - Al_2O_3 -Schicht; (b) HRTEM-Aufnahme von γ - Al_2O_3 -Partikeln; (c) das EDP zeigt das für kristallines Al_2O_3 charakteristische Beugungsmuster.

Einzelgasmessungen

Einzelgasmessungen an einer keramischen Substrateinheit bestehend aus makroporösem α - Al_2O_3 -Substrat und mesoporöser γ - Al_2O_3 -Schicht wurden bei Messtemperaturen zwischen 21 und 200 °C bei einem Differenzdruck von 1 bar mit den Reingasen He, H_2 , CO_2 und N_2 durchgeführt.

Die Reihenfolge der ermittelten Permeationsraten, die in Abbildung 27a und Tabelle 12 zusammengefasst sind, ist bei allen durchgeführten Messungen stets $F_{\text{H}_2} > F_{\text{He}} > F_{\text{N}_2} > F_{\text{CO}_2}$ und entspricht somit der Reihenfolge der Molekulargewichte der Gase (vgl. Tabelle 3). Weiterhin nehmen die jeweiligen Permeationswerte eines Gases mit fallender Messtemperatur zu. Dies sind Indikatoren für die Knudsen-Diffusion der Gase durch die mesoporöse γ - Al_2O_3 -Schicht. Dieses Verhalten kann über die Abhängigkeiten der Molekularmasse M des jeweiligen Gasmoleküls und der Temperatur T über die Gleichung der Knudsen-Permeation beschrieben werden. Abbildung 27b verdeutlicht diesen Zusammenhang und bestätigt die Knudsen-Permeation durch ein lineares Fitting der Datenpunkte mit einem Bestimmtheitsmaß von $R^2 = 99,71\%$. Die Permselektivitäten He/N_2 , H_2/N_2 und H_2/CO_2 liegen in einem engen Bereich um die Knudsen-Selektivität (vgl. Tabelle 2).

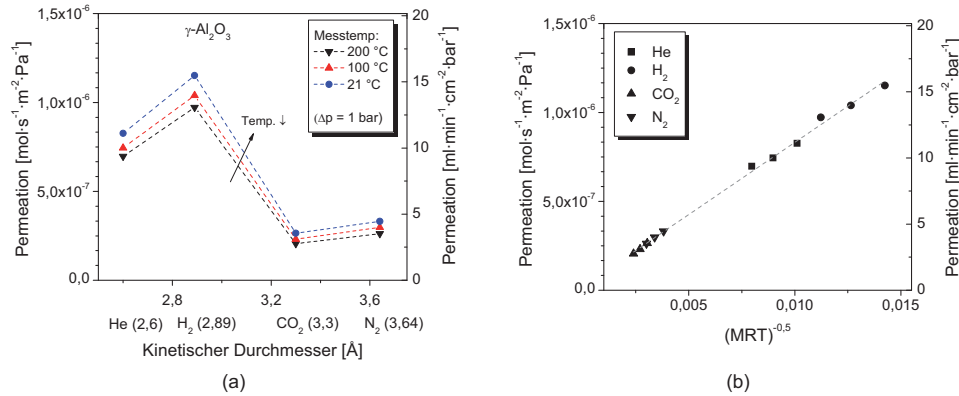


Abbildung 27: (a) Ergebnisgraph der Einzelgasmessungen mit He, H₂, CO₂ und N₂ an einer Al₂O₃-Membran (α -Al₂O₃-Substrat mit γ -Al₂O₃-Schicht) bei Messtemperaturen zwischen 21 und 200 °C; (b) lineares Fitting der Gaspermeationen in Abhängigkeit von der Molekülmasse M und Messtemperatur T bestätigen den Gastransport durch Knudsen-Diffusion.

Tabelle 12: Zusammenfassung der Permeationswerte und Permselectivitäten der Einzelgasmessungen mit He, H₂, CO₂ und N₂ an einer Al₂O₃-Membran (α -Al₂O₃-Substrat mit γ -Al₂O₃-Schicht) bei Messtemperaturen zwischen 21 und 200 °C.

T [°C]	Δp [bar]	Permeationen [mol·s ⁻¹ ·m ⁻² ·Pa ⁻¹]				Permselectivitäten		
		He	H ₂	CO ₂	N ₂	He/N ₂	H ₂ /N ₂	H ₂ /CO ₂
200	1	$6,98 \cdot 10^{-07}$	$9,73 \cdot 10^{-07}$	$2,05 \cdot 10^{-07}$	$2,63 \cdot 10^{-07}$	2,66	3,70	4,73
100	1	$7,45 \cdot 10^{-07}$	$1,04 \cdot 10^{-06}$	$2,31 \cdot 10^{-07}$	$2,97 \cdot 10^{-07}$	2,50	3,49	4,49
21	1	$8,26 \cdot 10^{-07}$	$1,15 \cdot 10^{-06}$	$2,65 \cdot 10^{-07}$	$3,31 \cdot 10^{-07}$	2,50	3,48	4,34

Vergleich der Permeationswerte von γ -Al₂O₃- zu 6La-Al₂O₃-Schichten

In einer Studie zum Vergleich der Permeationsraten von γ -Al₂O₃- zu 6La-Al₂O₃-Schichten, die jeweils bei 600 bzw. 800 °C kalziniert wurden, wurden Einzelgasmessungen durchgeführt. Die Experimente wurden bei IKTS mit den Messgasen He, H₂, CO₂ und N₂ bei einer konstanten Temperatur von 150 °C unternommen. Tabelle 13 fasst die ermittelten Permeationen und berechneten Permselectivitäten zusammen.

Die Permeationswerte zeigen, dass die Membranen mit den γ -Al₂O₃-Schichten allgemein höhere Permeationswerte aufzeigen als mit entsprechend geheizten 6La-Al₂O₃-Schichten. Dies kann auf der fortgeschrittenen Kristallisation und der Porenvergrößerung von γ -Al₂O₃ im Vergleich zum amorphen/teilkristallinen 6La-Al₂O₃ beruhen. Weiterhin fällt auf, dass die bei 800 °C geheizten Schichten permeabler sind als die bei 600 °C kalzinierten Schichten. Dies ist ebenfalls auf den mit steigender Temperatur zunehmendem Porendurchmesser zurückzuführen (vgl. Porencharakteristik der Al₂O₃-Pulver in Tabelle 11). Die Werte der bei 800 °C geheizten

6La-Al₂O₃-Schicht entsprechen denen der bei 600 °C kalzinierten γ -Al₂O₃-Schicht und werden daher als äquivalent angesehen. Die Permselectivitäten der untersuchten Membranen liegen alle im Bereich der Knudsen-Selektivität.

Tabelle 13: Zusammenfassung der Permeationswerte und Permselectivitäten der Einzelgasmessungen mit He, H₂, CO₂ und N₂ an Al₂O₃-Membranen mit γ -Al₂O₃- bzw. 6La-Al₂O₃-Schicht (jeweils bei 600 und 800 °C kalziniert) bei konstanter Messtemperatur von 150 °C.

	T_{Kalz} [°C]	T [°C]	Permeationen [mol·s ⁻¹ ·m ⁻² ·Pa ⁻¹]				Permselectivitäten		
			He	H ₂	CO ₂	N ₂	He/N ₂	H ₂ /N ₂	H ₂ /CO ₂
γ -Al ₂ O ₃	600	150	5,86·10 ⁻⁰⁷	7,72·10 ⁻⁰⁷	1,65·10 ⁻⁰⁷	2,16·10 ⁻⁰⁷	2,72	3,58	4,69
γ -Al ₂ O ₃	800	150	6,60·10 ⁻⁰⁷	8,70·10 ⁻⁰⁷	1,71·10 ⁻⁰⁷	2,32·10 ⁻⁰⁷	2,85	3,75	5,08
6La-Al ₂ O ₃	600	150	5,30·10 ⁻⁰⁷	6,99·10 ⁻⁰⁷	1,40·10 ⁻⁰⁷	1,91·10 ⁻⁰⁷	2,78	3,66	4,99
6La-Al ₂ O ₃	800	150	5,95·10 ⁻⁰⁷	7,86·10 ⁻⁰⁷	1,58·10 ⁻⁰⁷	2,12·10 ⁻⁰⁷	2,81	3,71	4,96

Es ist anzumerken, dass alle hier gezeigten Permeationsraten kleiner sind als die Werte der Membran mit γ -Al₂O₃-Schicht (600 °C), die zuvor in der Untersuchung der temperaturabhängigen Permeationen diskutiert worden ist. Solche Unterschiede in den Permeationsraten können von Abweichungen in der manuellen Fertigung der α -Al₂O₃-Substrate, in der Herstellung unterschiedlicher PVA-Batches oder – von dem jedoch aufgrund der guten Reproduzierbarkeit der Partikel weniger ausgegangen wird – in der Synthese von unterschiedlichen AIO(OH)-Batches herrühren. Um die Gründe für die Unterschiede zu identifizieren und die Reproduzierbarkeit zu steigern, sind zukünftig weitere strukturierte Untersuchungen erforderlich.

4.2.4 Zusammenfassung

Die Synthese des Kolloidsols AIO(OH) führte zu einer engen, monomodalen Partikelgrößenverteilung mit reproduzierbaren Partikeln um 30 nm, deren Größe anhand von REM- und TEM-Aufnahmen bestätigt werden konnte. Die Beschichtung der AIO(OH)/PVA-Mischung führte mit einer Viskosität von 7,0-7,5 mPa·s zu homogenen, rissfreien Schichten, die nach der Kalzinierung bei 600 °C eine Dicke von 3-4 μ m aufwiesen. Die thermische Analyse zeigte den vollständigen Ausbrand der Organik bei bereits 500 °C, so dass von keinen Rückständen im Material ausgegangen werden kann. Untersuchungen der Porencharakteristik ergaben, dass das γ -Al₂O₃ bei Temperaturen von 400-800 °C Mesoporen in der Größe von 2,3-5,4 nm besitzt und in diesem Temperaturbereich kontinuierlich sintert. XRD- sowie TEM-Untersuchungen bekräftigen, dass die Schicht bei der Kalzinierungstemperatur von 600 °C in der γ -Al₂O₃-Modifikation vorliegt. Die Dotierung von 6 Mol-% Lanthan zu AIO(OH) stabilisierte die röntgenamorphe Phase bis mindestens 800 °C und führte bei steigender Temperatur bis 800 °C zu einer verringerten Sinterung. Einzelgasmessungen an Al₂O₃-Membranen mit γ -Al₂O₃- bzw. 6La-Al₂O₃-Schicht

zeigten Knudsen-Diffusion mit entsprechenden Knudsen-Selektivitäten. Die Permeationsraten einer Membran mit einer bei 800 °C kalzinierten 6La-Al₂O₃-Schicht entsprachen denen einer Membran mit einer bei 600 °C kalzinierten γ -Al₂O₃-Schicht. Für Untersuchungen der Funktionsschichten hinsichtlich der Qualität und Struktur wurden daher γ -Al₂O₃-Schichten (600 °C) und für Untersuchungen des Einflusses höherer Kalzinierungstemperaturen auf die Funktionsschichten gleichwertige 6La-Al₂O₃-Schichten (800 °C) ausgewählt.

4.3 Charakterisierung von TiO₂/ZrO₂-Membranen

In der Literatur wurden mikroporöse Funktionsschichten des TiO₂/ZrO₂-Systems vorgestellt, die attraktive Kandidaten für thermisch- und chemisch-stabile Gastrennmembranen darstellen. In dieser Arbeit wurde aus diesem System die Zusammensetzungen reines TiO₂, TiO₂/ZrO₂ = 4/1, 1/1, 1/4 und reines ZrO₂ hinsichtlich ihrer Sol-, Xerogel/Pulver- und Schichteigenschaften untersucht.

4.3.1 Sol-Charakterisierung

4.3.1.1 Partikelgrößenverteilungen

Die erfolgreichen Synthesen der Polymersole TiO₂, TiO₂/ZrO₂ = 4/1, 1/1, 1/4 und ZrO₂ führten jeweils zu stabilen, klaren Solen. Dank des Prekursor-Modifiers DEA konnte die hohe Reaktivität der Ti- und Zr-Prekursoren herabgesetzt und Niederschlag im Sol infolge langsamerer Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen vermieden werden. Die Ergebnisse der mithilfe des DLS-Verfahrens bestimmten Partikelgrößenverteilungen sind in Abbildung 28 dargestellt. Alle Verläufe zeigen enge, monomodale Partikelgrößenverteilungen zwischen 1 und 10 nm mit einer durchschnittlichen Partikelgröße von ca. 5 nm. Die ZrO₂-reichen Sole erwiesen sich innerhalb eines Zeitraumes von mehreren Wochen als stabiler im Vergleich zu TiO₂-reichen, wobei reines TiO₂ am schnellsten Trübung bzw. Präzipitation aufwies. Die Sole wurden unter Reinraumbedingungen bzw. im Kühlschrank aufbewahrt; beide Lagerungen haben sich aufgrund der erniedrigten Reaktivität als gut erwiesen.

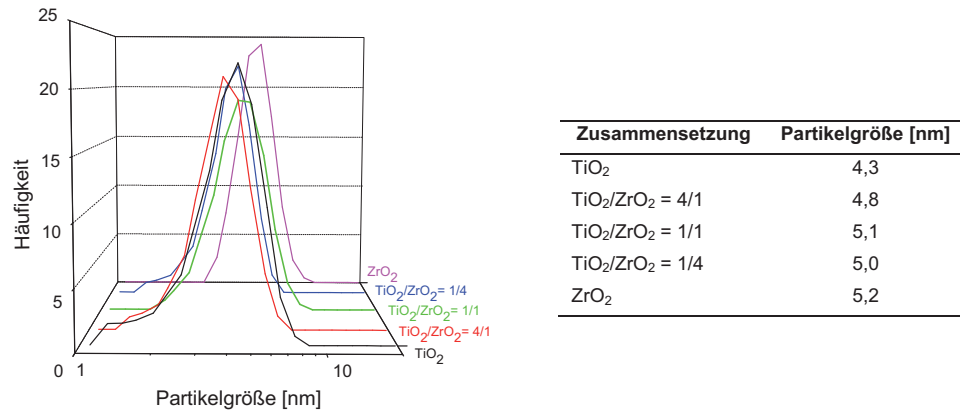


Abbildung 28: Enge, monomodale Partikelgrößenverteilungen der TiO₂/ZrO₂-Polymersole; die durchschnittliche Partikelgröße der untersuchten Zusammensetzungen beträgt ca. 5 nm.

4.3.1.2 Rheologie

Die rheologischen Soleigenschaften der TiO₂/ZrO₂-Polymersole wurden beispielhaft an reinem TiO₂, TiO₂/ZrO₂ = 1/1 und reinem ZrO₂ mithilfe von Viskositätsmessungen ermittelt. Die in Abbildung 29 dargestellten dynamischen Viskositäten sind unabhängig von der Scherrate und stellen somit ein Newtonsches Medium dar. Die drei untersuchten Polymersole sind aufgrund ihrer nanoskaligen Partikel mit einer durchschnittlichen Größe von 5 nm niedrig-viskos und besitzen Werte von 2,26-2,61 mPa·s. Die Viskositätswerte sind im Vergleich zu dem des Al(OH)/PVA-Gemischs erwartungsgemäß kleiner. Ähnliche TiO₂/ZrO₂-Polymersole liegen mit ca. 3 mPa·s [82] in derselben Größenordnung.

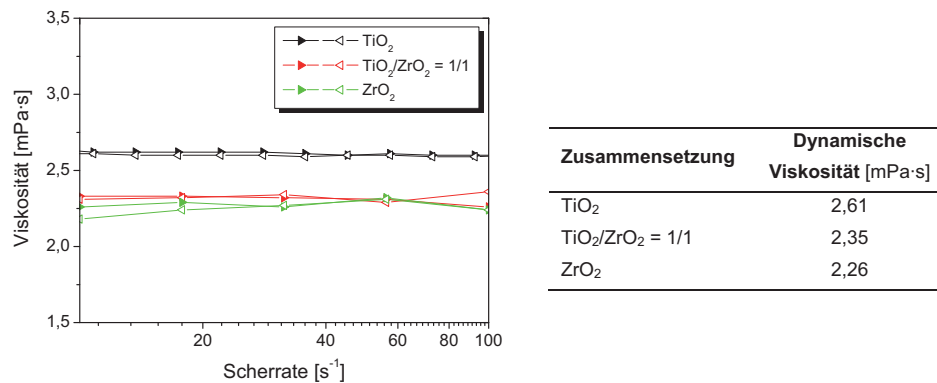


Abbildung 29: Dynamische Viskositäten der TiO₂/ZrO₂-Polymersole liegen im Bereich um 2,5 mPa·s.

4.3.2 Xerogel/Pulver-Charakterisierung

Die hergestellten $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ -Polymersole wurden für Xerogel- und Pulvercharakterisierungen unter Umgebungsbedingungen getrocknet. Das TiO_2 bestand nach der Gelierung aus mehreren Millimeter großen, glasartigen Stückchen, wohingegen mit steigendem ZrO_2 -Gehalt das entsprechende Xerogel zunehmend pulverig wurde (vgl. Abbildung 30a). Dies soll als erstes Anzeichen auf die Rissempfindlichkeit von ZrO_2 -reichen Gelen (später abgeschiedene Schichten) hinweisen. Alle Xerogele besaßen eine mehr oder weniger starke weiß-gelbe Färbung. Das Pulver wurde analog zur Wärmebehandlung der Schichten bei $500\text{ }^\circ\text{C}$ für 2 h mit einer Aufheiz-/Abkühlrate von 1 K/min geheizt. Die Materialien wechselten infolge der Kalzinierung ihre glasartige Transparenz in eine Braunverfärbung (vgl. Abbildung 30b).



Abbildung 30: $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ -Sol-Gel-Materialien (Reihenfolge von links nach rechts jeweils TiO_2 , $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2 = 4/1$, $1/1$, $1/4$ und ZrO_2) als (a) Xerogele und (b) bei 500°C kalzinierte Pulver.

4.3.2.1 Thermische Analyse

Die Ergebnisse der thermischen Analyse des $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ -Systems sind in Form von Masseverlust (TG) und Energieumsätze (DTA) in Abhängigkeit von der Temperatur in Abbildung 31 dargestellt.

Die in Abbildung 31a dargestellten Masseabnahmen lassen sich aufgrund ihres ähnlichen Fortgangs folgenderweise einteilen: Die Kurven der Ti-reichen Zusammensetzungen (reines TiO_2 und $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2 = 4/1$) weisen sowohl ähnliche Verläufe als auch einen nahezu identischen Masseverlust von ca. 50 % auf. Die Zr-reichen Zusammensetzungen (reines ZrO_2 und $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2 = 1/4$) verhalten sich ebenfalls gleichartig und besitzen einen Masseverlust um ca. 57 %. Dagegen entspricht $\text{Ti}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ stückweise den Verläufen der Ti- (bis ca. $300\text{ }^\circ\text{C}$) und der Zr-reichen Zusammensetzungen (ab $300\text{ }^\circ\text{C}$); der Masseverlust beträgt ca. 62 %.

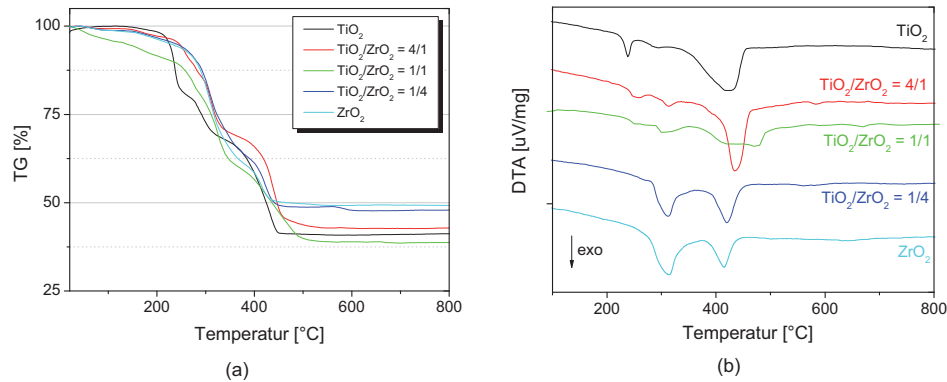


Abbildung 31: Thermische Analyse an den $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ -Xerogele (Temperaturbereich: 21-800 °C, Aufheizrate: 1 K/min): (a) Masseverlust (TG) und (b) Energieumsätze (DTA).

Es zeigt sich, dass hinsichtlich der Masseverlust-Verläufe jeweils die Reinoxide dominieren und die Zugabe der zweiten Oxidkomponente nur eine kleine Änderung bewirkt. Die Zusammensetzung $\text{Ti}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ befindet sich in dem $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ -System in der Mitte und weist Eigenschaften von beiden Reinoxiden auf. Bei allen Zusammensetzungen ist der Ausbrand bei 450 bis 500 °C vollständig abgeschlossen.

Anhand der DTA-Kurven der einzelnen $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ -Zusammensetzungen in Abbildung 31b ist die Verschiebung der exothermen Peaks in Richtung höherer Temperaturen ausgehend von den Reinoxiden mit der Zugabe des entsprechenden Zweitoxids zu erkennen. Dies verdeutlicht die Stabilisierung der strukturellen Zusammensetzung mit steigendem Zweitoxid-Anteil, was bei den XRD-Untersuchungen sowie den Sorptionsmessungen ebenfalls beobachtet werden konnte. Im Fall von $\text{Ti}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ sind im Vergleich zu den anderen Kurven keine ausgeprägten Peaks zu beobachten. Im Allgemeinen entsprechen die Positionen der exothermen Peaks denen der größten Steigung bei den Masseverlusten. Leider können die exothermen Peaks nicht eindeutig den Kristallisationstemperaturen zugeordnet werden. Aufgrund der relativ langsamen Aufheizrate von 1 K/min hat das Pulver offensichtlich hinreichend Zeit zur Umwandlung, wodurch das DTA-Signal verzerrt wird und keine spitzen Peaks zu erwarten sind. Ab 500 °C findet kein größerer Energieumsatz mehr statt. Die DTA-Verläufe sind ähnlich wie die in der Literatur [75, 76, 82, 83] gefundenen Kurven.

4.3.2.2 Helium-Pyknometrie

Die Pulverdichten der ausgewählten Zusammensetzungen des $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ -Systems wurden ermittelt, um mithilfe der Porenvolumina V_p die Porositäten ε der Pulver zu bestimmen. In der Literatur konnten keine Dichtewerte des $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ -Systems – bis auf die reinen Oxide – gefunden werden. Es sei jedoch angemerkt, dass die gefundenen Theoriewerte vermutlich nicht

denen in dieser Arbeit hergestellten Sol-Gel-Pulvern aufgrund der „speziellen“ Herstellungsmethode entsprechen.

Die ermittelten Dichten der Sol-Gel-Pulver (500 °C) sind in Abbildung 32 dargestellt. Das TiO_2 -Pulver besaß mit $1,52 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ die niedrigste Dichte und nahm mit steigendem ZrO_2 -Gehalt in einer S-Form zu. Das ZrO_2 -Pulver wies mit $3,60 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ die höchste Dichte auf. Dieser Trend stimmt prinzipiell mit den theoretischen Dichten von TiO_2 (Anatas: $3,9 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ [168]) und ZrO_2 ($5,68 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ [168]) überein.

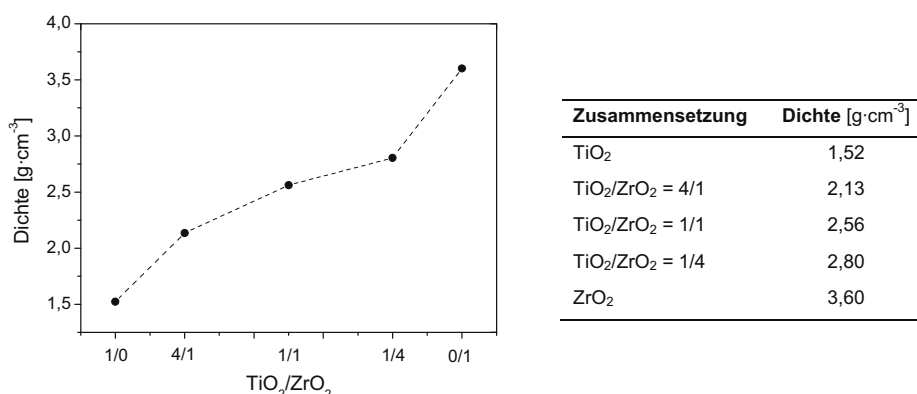


Abbildung 32: Ermittelte Dichten der Sol-Gel-Pulver mit den Zusammensetzungen TiO_2 , $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2 = 4/1$, $1/1$, $1/4$ und ZrO_2 .

4.3.2.3 N_2 , 77 K-Physisorptionsmessungen

Zur Bestimmung der Porencharakteristika (Porenvolumen V_p , spezifische Oberfläche S_{BET} und Porosität ϵ) der Sol-Gel-Pulver (kalzinert bei 400-600 °C) des $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ -Systems wurden an TiO_2 , $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2 = 4/1$, $1/1$, $1/4$ und ZrO_2 N_2 , 77 K-Physisorptionsmessungen durchgeführt. Die gemessenen Isothermen sind in Abbildung 33 dargestellt, die dazugehörigen berechneten Charakteristika-Größen sind in Tabelle 14 zusammengefasst.

400 °C: Bei der Kalzinierungstemperatur von 400 °C sind die Isothermen von TiO_2 und $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2 = 4/1$ dem Typ IV für mesoporöse Materialien zuzuordnen. $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2 = 1/4$ besitzt eine Mischung aus Typ I und IV (Typ I-Verlauf mit Hysteresisschleife), wohingegen $\text{Ti}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ und reines ZrO_2 dem Typ I für mikroporöse Feststoffe entsprechen. Die Porenvolumina V_p der Pulver liegen in einem Bereich von $0,08$ - $0,15 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$. Das mikroporöse $\text{Ti}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ besitzt mit einem Wert von $227 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ eine relativ hohe spezifische Oberfläche im Vergleich zu den anderen Zusammensetzungen.

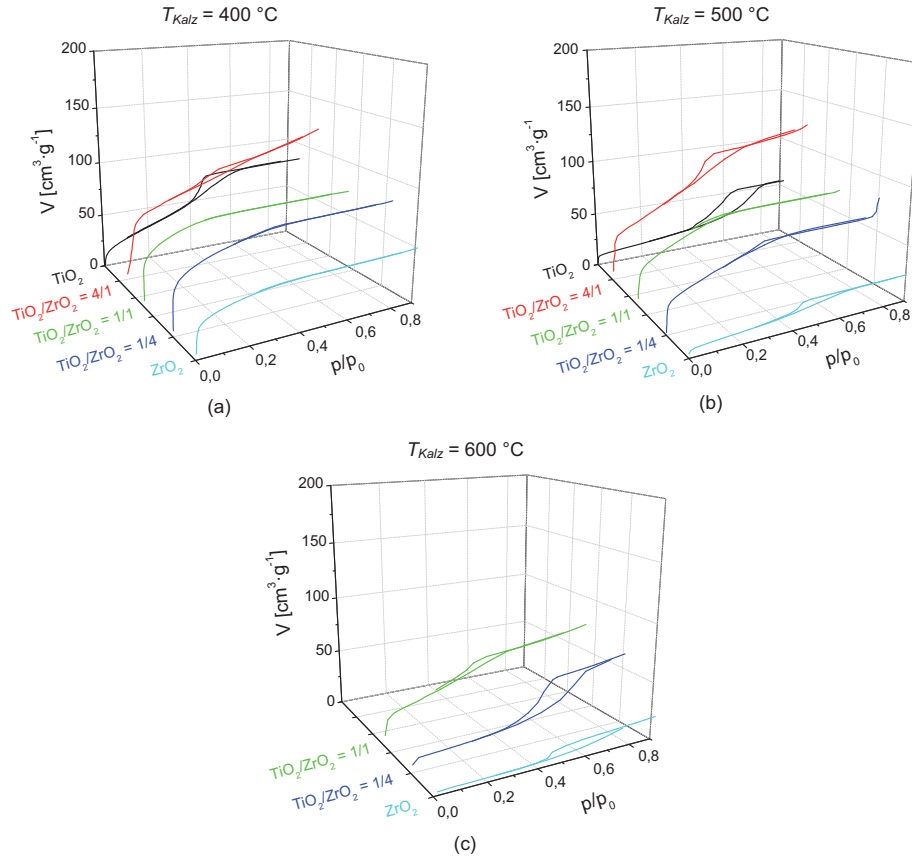


Abbildung 33: Isothermen der N_2 , 77 K-Physisorptionsmessungen an 400-600 °C kalzinierten TiO_2/ZrO_2 -Pulvern.

500 °C: Die Isothermen von TiO_2 , $TiO_2/ZrO_2 = 4/1$ sowie von ZrO_2 besitzen nach der Kalzinierung bei 500 °C einen Isothermenverlauf des Typs IV. $TiO_2/ZrO_2 = 1/4$ gleicht weiterhin einer Mischung aus Typ I und Typ IV. Als einzige Zusammensetzung weist $Ti_{0,5}Zr_{0,5}O_2$ eine Isotherme des Typs I auf. V_P der reinen Oxide nimmt ab, wohingegen V_P der Mischoxide bei 0,11-0,15 $cm^3 \cdot g^{-1}$ stabilisiert wird. S_{BET} der reinen Oxide nehmen viel stärker ab als die Mischoxide $TiO_2/ZrO_2 = 4/1$, $TiO_2/ZrO_2 = 1/1$ und $TiO_2/ZrO_2 = 1/4$. Dies ist auf die frühere Kristallisation der reinen Oxide und die Phasenstabilisierung bei den Mischoxiden zurückzuführen (vgl. den röntgenographischen Befund in Kapitel 4.3.2.4). Die mithilfe der Dichtewerte ermittelten Porositäten betragen für die Reinoxide 11-13 % und für die Mischoxide 22-24 %. Zum Vergleich berechnete de Lange [169] für 450 °C kalziniertes SiO_2 -Pulver Porositäten zwischen 27 und 36 %.

600 °C: Weitere Physisorptionsmessungen an TiO_2 und $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2 = 4/1$ wurden aufgrund des bereits bestehenden mesoporösen Charakters (bei $T_{\text{Kalz}} = 500$ °C) nicht durchgeführt. Die Isotherme von $\text{Ti}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ weist nun ebenfalls eine kleine Hysteresisschleife auf, die auf Mesoporen hindeutet. $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2 = 4/1$ und ZrO_2 zeigen dagegen deutlich einen Isothermenverlauf des Typs IV. Das Porenvolumen hat bei $\text{Ti}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ nicht, bei den anderen beiden Zusammensetzungen nur geringfügig abgenommen. Die fortschreitende Sinterung zeigt sich bei $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2 = 4/1$ bzw. ZrO_2 durch eine deutliche Abnahme der spezifischen Oberfläche auf 48 bzw. 12 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, wohingegen $\text{Ti}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ noch einen Wert von 130 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ besitzt.

Tabelle 14: Zusammenfassung der Poreneigenschaften der $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ -Sol-Gel-Pulver in Abhängigkeit der Kalzinierungstemperatur von 400-600 °C.

	T_{Kalz} [°C]	Isothermen-Typ	V_P [$\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$] (Gurvich)	S_{BET} [$\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$]	ϵ [%]
TiO_2	400	Typ IV	0,12	127,57	
$\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2 = 4/1$		Typ IV	0,15	233,58	
$\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2 = 1/1$		Typ I	0,11	226,62	
$\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2 = 1/4$		Typ I/Typ IV	0,12	220,64	
ZrO_2		Typ I	0,08	142,26	
TiO_2	500	Typ IV	0,08	46,25	11
$\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2 = 4/1$		Typ IV	0,15	227,37	24
$\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2 = 1/1$		Typ I	0,11	197,46	22
$\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2 = 1/4$		Typ I/Typ IV	0,11	167,15	24
ZrO_2		Typ IV	0,04	37,15	13
$\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2 = 1/1$	600	Typ I/Typ IV	0,11	129,50	
$\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2 = 1/4$		Typ IV	0,10	48,43	
ZrO_2		Typ IV	0,03	12,10	

Die Ergebnisse der Sorptionsmessungen verdeutlichen in Bezug auf die Poreneigenschaften des $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ -Systems die Unterschiede zwischen Reinoxiden und Mischoxiden. Die Mischoxide sind hinsichtlich V_P und S_{BET} thermisch stabiler und weisen daher mit steigender Kalzinierungstemperatur kleinere Rückgänge auf als die reinen Oxide. Das mit gleichen Teilen an Reinoxiden bestehende $\text{Ti}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ zeigt unter den untersuchten Zusammensetzungen die höchste Stabilisierung und als einziges bei 500 °C kalziniertes Sol-Gel-Pulver einen Isothermen-Verlauf des Typs I.

Es muss jedoch beachtet werden, dass N_2 (als verwendetes Adsorptiv in den Physisorptionsmessungen) einen größeren kinetischen Durchmesser besitzt als die in Separationsanwendungen zu trennenden, kleineren Gase He und H_2 . Die ermittelten Mikroporen sind somit ebenfalls für die größeren Gase zugänglich. Daher können anhand der ermittelten Charakteristika, die sich auf Mikroporen beziehen, keine unmittelbaren Rückschlüsse auf die Selektivität der Mikroporen gezogen werden. Vielmehr schließen die ermittelten Poreneigenschaften vermeintliche Materialien für Trennaufgaben mit Molekularsiebeffekt (z.B. mesoporöse Materialien) aus.

4.3.2.4 Röntgendiffraktometrie

Zur Vermeidung der Überlagerung der starken Beugungsreflexe des einkristallinen Si-Wafers über die Reflexe der darauf abgeschiedenen $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ -Funktionsschichten wurde zunächst eine Texturmessung an einem Si-Wafer durchgeführt, um eine geeignete Messspur zu identifizieren, bei der die Si-Reflexe keinen oder nur geringen Einfluss auf die Reflexe der zu untersuchenden Schicht haben. Um die Wafer sowohl vor der Textur- als auch vor den eigentlichen XRD-Messungen stets eindeutig zu positionieren, wurden sie mithilfe der angegebenen (1 0 0)-Orientierung des Wafers ausgerichtet. Die Bruchfläche eines Si-Wafers mit $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ -Schicht ist in Abbildung 34a zu sehen. Die Schicht wurde über das Spincoating-Verfahren aufgebracht und weist keine Abplatzungen oder Risse auf. Die Schichtdicke beträgt ca. 150 nm.

Die Texturmessung ergab die in Abbildung 34b gezeigte Polfigur. Die Beugungsreflexe des Siliziums sind farblich dargestellt und weisen eine vierzählige Symmetrie auf. Die für die Beugungsmessung ausgewählte Spur ist in die Polfigur eingezeichnet und besitzt einen Winkel von 20° gegen die Horizontale. Für die XRD-Untersuchungen wurden die Si-Wafer zusätzlich um 2° geneigt.

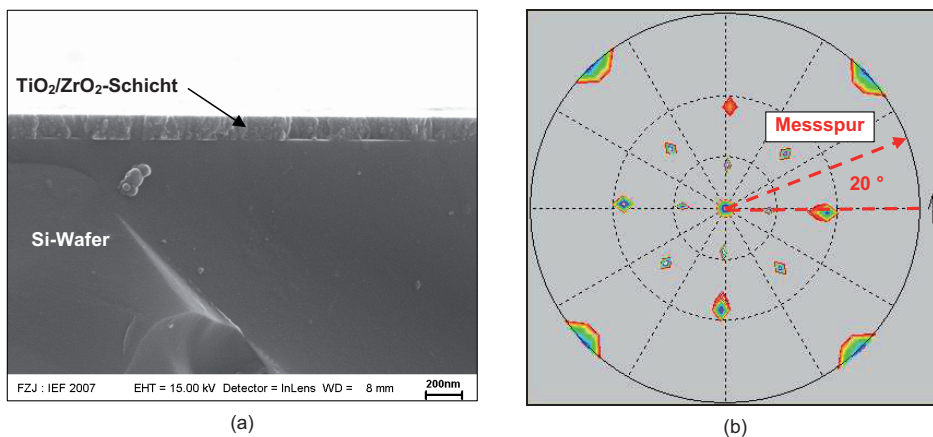


Abbildung 34: (a) Auf einem Si-Wafer abgeschiedene $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ -Schicht (Dicke von 150 nm) zur Ermittlung des Phasenbestands mithilfe der Röntgendiffraktometrie; (b) aus der Texturmessung eines Si-Wafers resultierende Polfigur zur Identifikation einer geeigneten Messspur.

Die ermittelten Beugungsdiagramme sind in Abbildung 35 zu sehen. Die Schichten der untersuchten Proben waren wie gezeigt zur Strukturauflösung der Materialien ausreichend dick. Der Messbereich zwischen 20 und 60° erwies sich zur Untersuchung der Beugungsreflexe als geeignet, da ausschließlich die Beugungsreflexe der Schichten zu beobachten sind. Im Nachfolgenden wird detaillierter auf die temperaturabhängigen Gefügeeviditionen des $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ -Systems eingegangen.

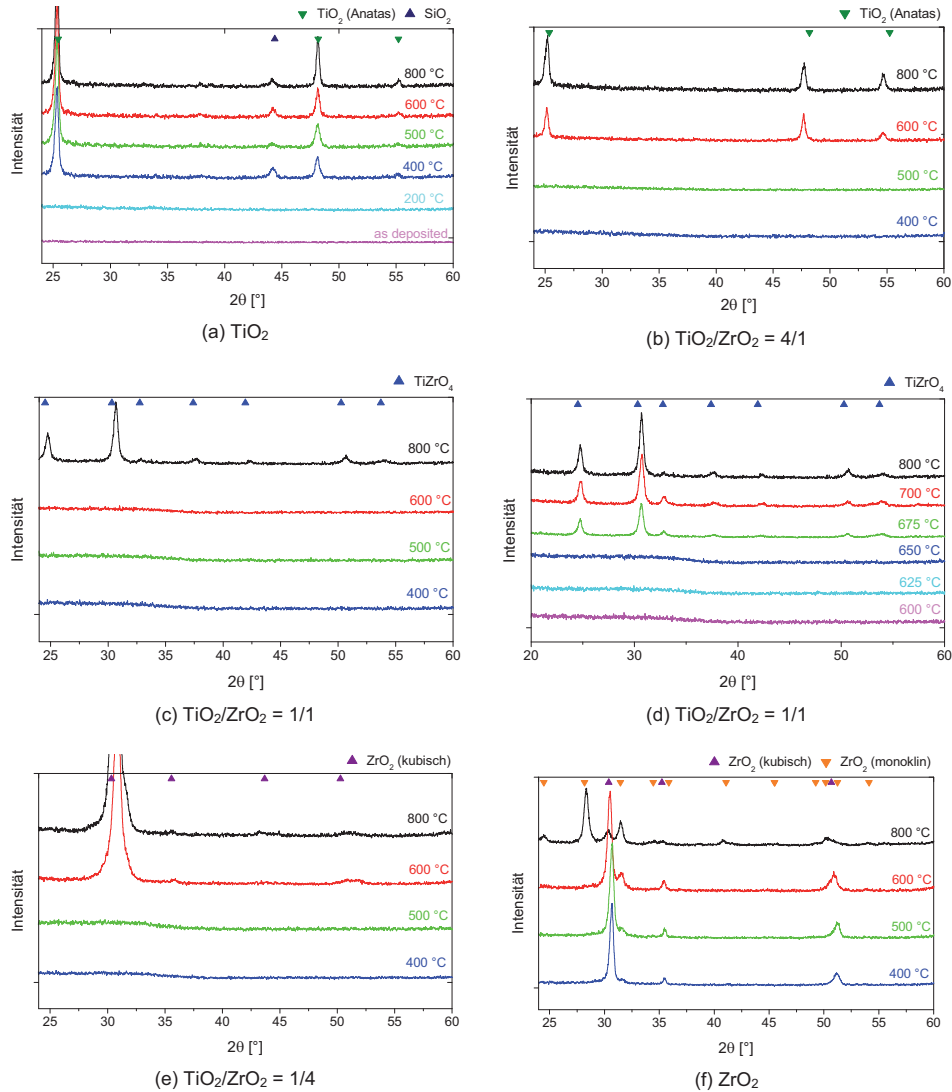


Abbildung 35: Beugungsdiagramme des $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ -Systems mit den Zusammensetzungen (a) TiO_2 , (b) $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2 = 4/1$, (c)-(d) $\text{Ti}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$, (e) $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2 = 1/4$ und (f) ZrO_2 .

TiO_2 : An TiO_2 wurde beispielhaft der Phasenbestand ab dem „as deposited“-Zustand (Beschichtungszustand) bis zu einer Temperatur von 800 °C untersucht (vgl. Abbildung 35a). Im Beschichtungszustand ist die TiO_2 -Schicht röntgenamorph, d.h. die Phase besitzt keine Fernordnung. Dies beruht auf dem Evaporieren des Lösungsmittels und des damit verbundenen ordnungslosen Zusammenfallens des Sol-Gel-Netzwerks. Dadurch verbinden sich die einzelnen polymerartigen Teilchen zu einer zusammengehörenden Schicht. Durch die Zugabe thermischer

Energie beginnt das Material sich zu ordnen und zu kristallisieren. Bei einer Kalzinierungstemperatur von 400 °C besitzt das TiO_2 eine Anatas-gleiche Struktur. Durch den einkristallinen Wafer kristallisiert das TiO_2 in vorzugsorientierter (epitaxischer) Richtung, das sich durch unverhältnmäßig hohe Intensitäten einzelner Reflexe äußert (siehe Intensität bei $2\theta = 26^\circ$). Ab 400 °C ist zugleich ein Reflex zu beobachten, der dem SiO_2 zuzuordnen ist. Vermutlich hat sich hier eine SiO_2 -Schicht aufgrund der erhöhten Temperatur gebildet. Mit steigender Temperatur bis 800 °C ergeben sich bis auf die Zunahme der Streuintensitäten keine weiteren strukturellen Änderungen des TiO_2 .

$\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2 = 4/1$: Die Streuintensitäten dieser Zusammensetzung in Abbildung 35b lassen erkennen, dass das Schichtmaterial bis 500 °C nicht kristallin ist und somit noch im röntgenamorphen Zustand vorliegt. Bei 600 °C ist die Struktur in einer Anatas-ähnlichen Phase kristallisiert, wobei hier keine Epitaxie zu erkennen ist. Da keine separate ZrO_2 -Phase zu sehen ist, wird eine partielle Substitution des Ti durch Zr im Gitter angenommen. Dies verursacht eine Aufweitung des Gitters, was im Beugungsdiagramm nach der Braggschen Gleichung eine Verschiebung zu kleineren Winkeln (Links-Verschiebung) impliziert.⁸ Diese Linksverschiebung der Reflexe ist im Beugungsdiagramm erkennbar. Bis 800 °C kommt es bis auf eine Zunahme der Streuintensität zu keiner weiteren strukturellen Veränderung.

$\text{Ti}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$: Im Fall der Zusammensetzung $\text{Ti}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ wurde die röntgenamorphe Phase bis über 600 °C stabilisiert (vgl. Abbildung 35c). Bei 800 °C liegt die Schicht in einer orthorhombischen TiZrO_4 -Struktur ($\text{Ti}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$) vor. TiO_2 und ZrO_2 treten hier nicht als separate Phasen auf. In einer weiteren Untersuchung zur Ermittlung der exakten Kristallisationstemperatur wurde in einem Temperaturbereich zwischen 600 und 800 °C die Schichtstruktur in 20 °C-Schritten untersucht. Das in Abbildung 35d dargestellte Ergebnis zeigt, dass das Material bei einer Temperatur von 675 °C in der bereits erwähnten TiZrO_4 -Struktur kristallisiert. Bei zunehmender Temperatur ergibt sich lediglich eine Verstärkung der Intensitäten.

$\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2 = 1/4$: Das Schichtmaterial mit der Zusammensetzung $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2 = 1/4$ bleibt bis 500 °C röntgenamorph (vgl. Abbildung 35e). Bei 600 °C kristallisiert die Schicht vorzugsorientiert in der Struktur des kubischen ZrO_2 . Dies lässt sich wieder durch die Korrelation zum kubischen Si begründen. Die Reflexe weisen eine Verschiebung zu größeren Winkeln (Rechtsverschiebung) auf, die durch eine mögliche Substitution des atomar größeren Zr durch das kleinere Ti verursacht wird. Bei höheren Temperaturen neigt ZrO_2 in der Regel dazu, sich in die monokline Modifikation umzuwandeln (vgl. Abbildung 35f). Diese Transformation zeichnet sich bei 800 °C

⁸ Hinweis: Der Atomradius von Zr ist mit 159 pm größer als dieser von Ti mit 144,8 pm.

durch die Bildung einer kleinen Schulter (rechts vom Hauptreflex bei ca. $2\theta = 31^\circ$), die mit dem monoklinen Reflex zusammenfällt, geringfügig ab.

ZrO₂: Das reine ZrO₂ ist bereits bei 400 °C in der kubischen Modifikation des ZrO₂ kristallisiert. Der intensitätsarme Reflex bei ca. 31° lässt zusätzlich auf monoklines ZrO₂ schließen. Dieser Reflex nimmt mit steigender Temperatur bis 800 °C kontinuierlich zu, wohingegen der Hauptreflex des kubischen ZrO₂ abnimmt. Dieser bleibt jedoch noch bis 600 °C dominant. Offensichtlich kristallisiert ZrO₂ in diesem Fall bei niedrigen Temperaturen bevorzugt in der kubischen (anstatt in der monoklinen) Form. Die Ursache kann in der Korrelation zum kubischen Silizium des Wafers oder an der Sol-Gel-Herstellung des ZrO₂ liegen. Bei 800 °C überwiegt dagegen das monokline ZrO₂.

In Abbildung 36 ist eine graphische Übersicht über die Kristallisationseigenschaften der Sol-Gel-Schichten des TiO₂/ZrO₂-Systems dargestellt. Wie bereits beschrieben, wird offensichtlich die amorphe Phase mit zunehmendem Gehalt an ZrO₂ stabilisiert. Die Kristallisationstemperatur kann auf 675 °C (Ti_{0,5}Zr_{0,5}O₂) erhöht werden. Die anhand von Schichten bestimmten Beugungsdiagramme stimmen mit diesen an Pulver ermittelten Ergebnisse aus der Literatur [75, 76, 82, 83] überein.

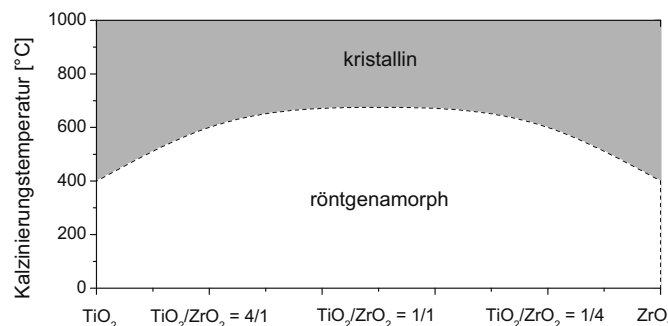


Abbildung 36: Zusammenfassung der temperaturabhängigen Kristallisationseigenschaften der Sol-Gel-Schichten des TiO₂/ZrO₂-Systems; die höchste Stabilisierung der amorphen Phase erreicht Ti_{0,5}Zr_{0,5}O₂ bis 675 °C.

4.3.2.5 Transmissionselektronenmikroskopie

Zur Untersuchung der Partikelgröße und Kristallinität der Sol-Gel-Pulver des TiO₂/ZrO₂-Systems wurden TEM-Messungen an den 500 °C kalzinierten Pulvern durchgeführt.

TiO₂ (500 °C): Abbildung 37a zeigt eine TEM-Übersichtsaufnahme des bei 500 °C kalzinierten TiO₂-Sol-Gel-Pulvers. Das Pulver besteht aus klar identifizierbaren Primärpartikeln, deren Größe zwischen 10 und 30 nm variieren. In der HRTEM-Aufnahme von Abbildung 37b sind diese Partikel im Detail gezeigt. Sie weisen über ihre gesamten Partikelkörper Netzebenen auf und bestätigen den röntgenographischen Befund der Kristallisation des TiO₂ bei 500 °C.

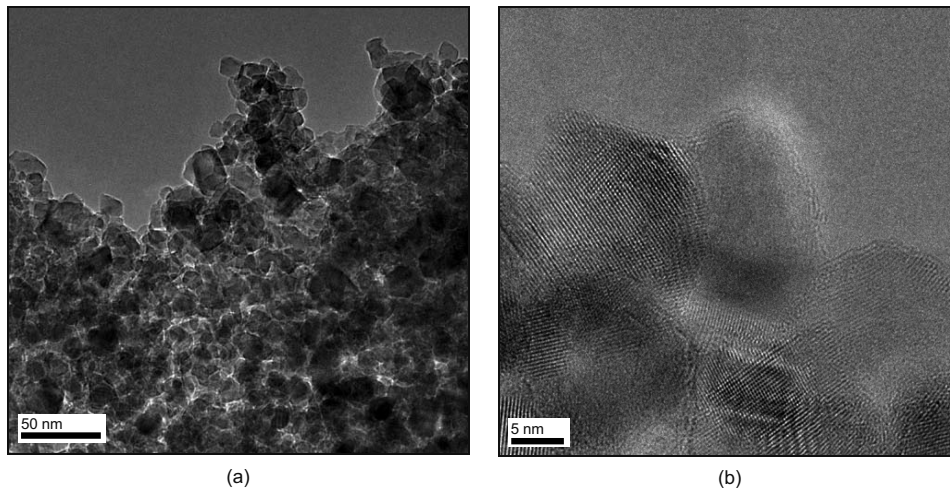


Abbildung 37: (a) TEM-Übersichtsaufnahme des TiO₂-Sol-Gel-Pulvers (500 °C) mit 10-30 nm großen Teilchen; (b) Detailbild der kristallinen Partikel zeigt deutlich die Netzebenen.

Ti_{0,5}Zr_{0,5}O₂ (500 °C): Abbildung 38a zeigt ein HRTEM-Bild eines Ausschnitts des Randes des getrockneten Sols (Gel), das eines der Löcher im Graphit bedeckt hat. Einzelne Partikel, die mittels DLS gemessen worden sind, können nicht identifiziert werden, vielmehr gleicht das Gel einer durchgängigen Schicht. Dies basiert auf der anorganischen Polymerisation infolge der Evaporation des Lösungsmittels, dem das Inkongruieren und Verbinden der einzelnen Polymerteilchen folgt [53, 170]. In dem Film sind keine Poren oder Öffnungen zu erkennen, die auf eine mikroporöse Struktur mit ausgebildeten Poren deuten. Des Weiteren sind keine Netzebenen zu erkennen, die auf eine kristalline Struktur schließen lassen. Das Material ist demnach amorph und bestätigt somit auch den röntgenamorphen as-deposited-Zustand, der bei reinem TiO₂ mittels Röntgenbeugungsuntersuchungen festgestellt worden ist.

In Abbildung 38b ist das Detailbild eines Pulveragglomerats zu sehen. Im Gegensatz zu dem in Abbildung 38a dargestellten Film lassen sich Ränder von Einzelpartikeln in der Größe von ca. 5-10 nm erahnen. Auch bei dem 500 °C kalziniertem Pulver sind keine Netzebenen erkennbar, was die röntgenamorphe Phase von Ti_{0,5}Zr_{0,5}O₂ untermauert.

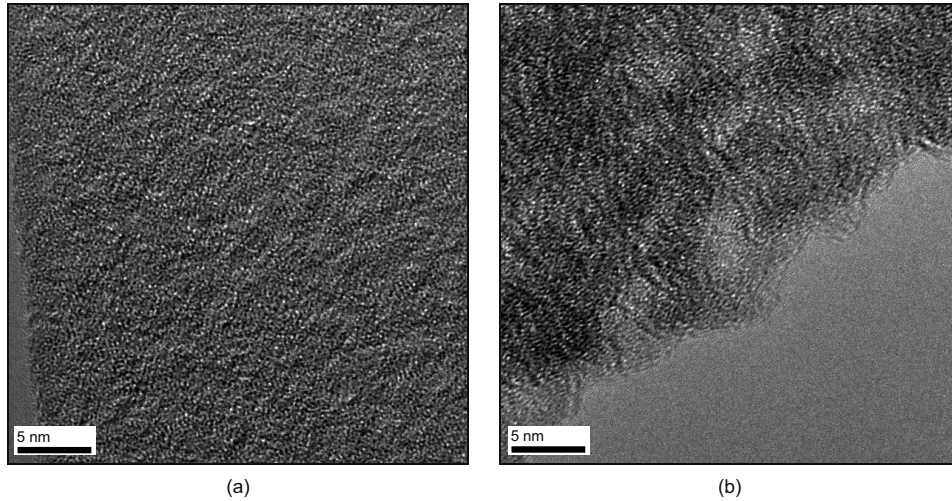


Abbildung 38: HRTEM-Aufnahmen von $\text{Ti}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ in Form von (a) getrocknetem Sol (Gel) und (b) Pulver (500 °C).

ZrO_2 (500 °C): In Abbildung 39 ist das ZrO_2 -Sol-Gel-Pulver in unterschiedlichen Vergrößerungen dargestellt. Die Primärpartikel bzw. die Kristallite eines Agglomerats sind in niedriger Vergrößerung (Abbildung 39a) deutlich voneinander zu unterscheiden. Ihre Größe beträgt ca. 10-20 nm. Bei höherer Vergrößerung sind in Abbildung 39b die Atomreihen deutlich zu identifizieren, die den Röntgenbeugungsbefund von kristallinem ZrO_2 bei 500 °C bestätigen.

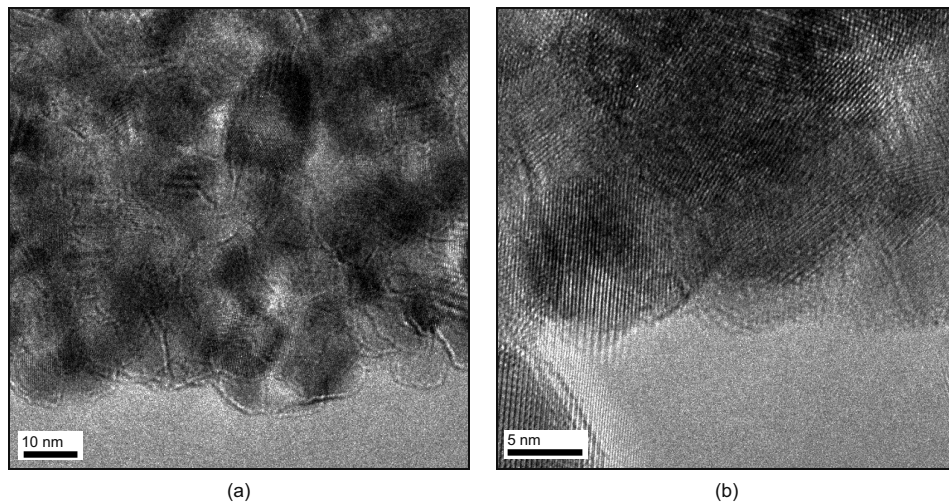


Abbildung 39: (a) TEM-Übersichtsaufnahme des ZrO_2 -Sol-Gel-Pulvers (500 °); (b) Detailbild von kristallinen Partikeln.

4.3.3 Membran-Charakterisierung

Die $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ -Sole wurden über das Tauchbeschichtungsverfahren auf die keramischen Substrateinheiten bestehend aus $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Substrat und $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Zwischenschicht aufgetragen. Dabei erwiesen sich die Beschichtungen der Zr-reichen Sole im Vergleich zu den Ti-reichen Solen als komplizierter. Dies zeigte sich in Form von steigender Rissempfindlichkeit mit zunehmendem Zr-Gehalt, wobei ZrO_2 am empfindlichsten war. Die ZrO_2 -Funktionsschicht musste daher zur Reduzierung von Schichtspannungen und zur folglich fehlerfreien Beschichtung sehr dünn aufgetragen werden. Die Anfälligkeit der Zr-reichen Schichten ist bereits anhand des Trocknungsverhaltens der Xerogele zu beobachten: das ZrO_2 -Sol trocknete eher pulverig, wohingegen das TiO_2 -Xerogel aus glasartigen Stückchen bestand.

Als Beispiel für eine am IEF-1 hergestellte Membran ist in Abbildung 40 eine Membran aus $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Substrat mit tauchbeschichteter $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Zwischenschicht und tauchbeschichteter $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ -Funktionsschicht abgebildet. Die Größe der Membran umfasst einen Durchmesser von 36 mm und eine Gesamtdicke (inklusive Substrat) von 2 mm.



Abbildung 40: Am IEF-1 hergestellte keramische Membran mit $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Substrat, tauchbeschichteter $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Zwischenschicht und tauchbeschichteter $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ -Funktionsschicht.

4.3.3.1 Schichteigenschaften und Mikrostruktur (REM/TEM)

Mithilfe von REM- und TEM-Aufnahmen wurden die Schichtqualität sowie die Mikrostruktur der bei 500 °C für 2 h kalzinierten Funktionsschichten untersucht. Wie sich in den vorigen Untersuchungen gezeigt hat, lässt sich das $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ -System in Rein- und Mischoxide einteilen. Daher wurden im Folgenden die Funktionsschichten bestehend aus den reinen Oxiden TiO_2 bzw. ZrO_2 sowie des Mischoxids $\text{Ti}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ elektronenmikroskopisch betrachtet.

TiO_2 (500 °C): In Abbildung 41 sind die REM-Aufnahmen einer keramischen Membran mit TiO_2 -Funktionsschicht dargestellt. Die Bilder der Oberfläche in Abbildung 41a-c zeigen bei unterschiedlichen Vergrößerungen keine Schichtfehler oder Risse. Dies bestätigt die erfolgreiche

Abscheidung des optimierten TiO_2 -Sols auf der $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Zwischenschicht sowie eine flächen-deckende Schichtausbildung. Die Herkunft der dunklen Punkte auf der Oberfläche (vgl. Abbildung 41c-d) konnte nicht bestimmt werden. Eine partielle kristalline Umwandlung des TiO_2 aus der Anatas- in die Rutil-Struktur kann bis zu einer Temperatur von 500 °C als Ursache ausgeschlossen werden. Bei hoher Vergrößerung der Oberfläche in Abbildung 41d sind die Körner der TiO_2 -Schicht deutlich zu erkennen. Sie weisen eine Größe zwischen 10 und 30 nm auf und stimmen mit der Partikelgröße des mittels TEM untersuchten TiO_2 -Sol-Gel-Pulvers überein (vgl. Kapitel 4.3.2.5). Einige Teilchen scheinen an manchen Stellen bereits versintert zu sein. An vielen Berührungspunkten dreier Körner befinden sich Öffnungen, die als Poren angesehen werden können. In Abbildung 41e ist die Bruchfläche der Membran in hoher Vergrößerung dargestellt. Die TiO_2 -Funktionschicht besitzt eine Dicke von ca. 50-75 nm und überdeckt fehlerfrei die $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Zwischenschicht. Auch in dieser REM-Aufnahme sind die großen Teilchen der TiO_2 -Schicht erkennbar. Anhand dieser Aufnahmen zeigt sich, dass sich offensichtlich die Sol-Gel-Funktionsschicht nur aus wenigen dieser Nanopartikel zusammensetzt.

Anhand der TEM-Übersichtsaufnahme in Abbildung 42a ist die auf der $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Zwischenschicht abgeschiedene TiO_2 -Funktionschicht mit einer Schichtdicke von ca. 80-90 nm dargestellt. In dieser Vergrößerung ist zu erkennen, dass die TiO_2 -Schicht aus wenigen übereinander gelegenen 10-30 nm großen Kristalliten besteht. In der HRTEM-Aufnahme in Abbildung 42b sind die Netzebenen der Kristallite deutlich zu beobachten. Diese belegen, dass das Material nicht mehr im anfänglich amorphen as-deposited-Zustand vorliegt. Die Phase der vorliegenden TiO_2 -Schicht konnte mithilfe des EDP dem Anatas- TiO_2 zugeordnet werden und bekräftigt damit die Röntgenbeugungsergebnisse der auf dem Si-Wafer aufgetragenen TiO_2 -Schicht (500 °C). Poren konnten in den dargestellten TEM-Aufnahmen nicht identifiziert werden.

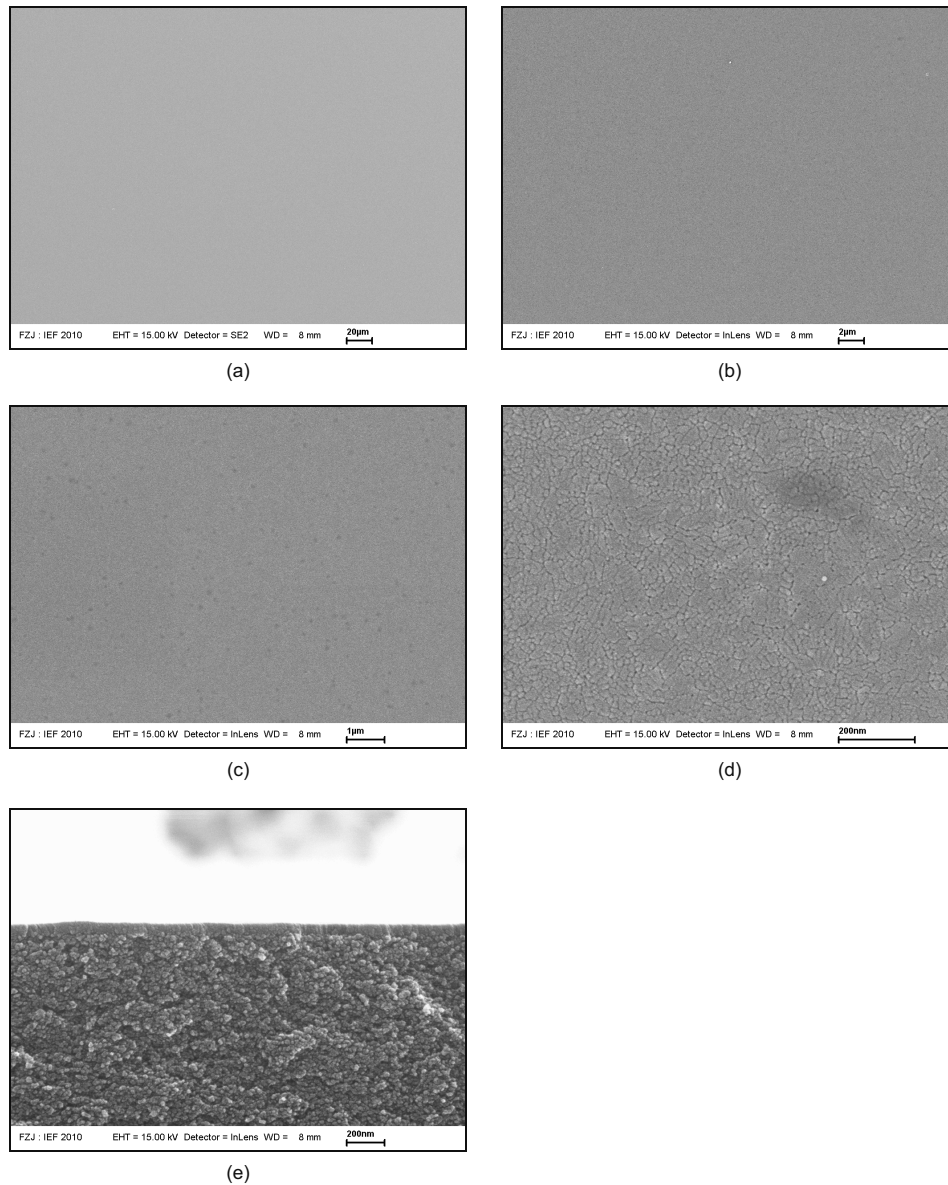


Abbildung 41: REM-Aufnahmen einer Membran mit mesoporöser γ - Al_2O_3 -Zwischenschicht und TiO_2 -Funktionsschicht (500 °C): (a)-(c) Defekt- und rissfreie Oberfläche der TiO_2 -Schicht, auf der bei höherer Vergrößerung in (d) einzelne, teilweise versinterte Partikel zu erkennen sind; die Bruchfläche der Membran zeigt in (e) eine homogen aufgetragene TiO_2 -Schicht mit einer Schichtdicke von ca. 50-75 nm.

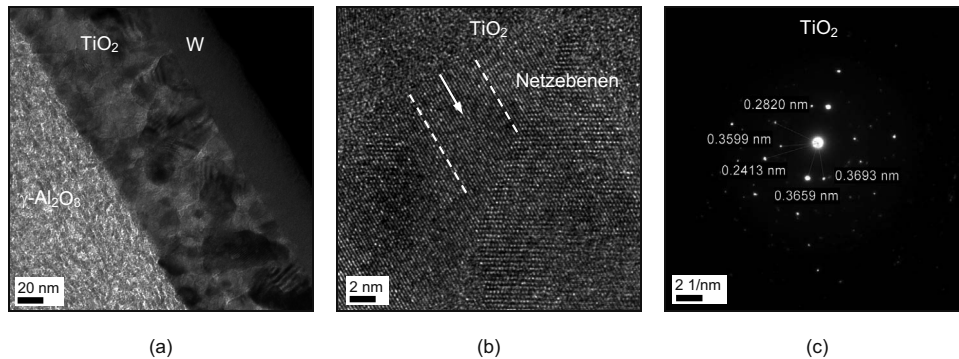


Abbildung 42: TEM-Aufnahmen einer TiO_2 -Funktionsschicht (500 °C): (a) Die TiO_2 -Schicht besitzt Kristallite in der Größe von 20-50 nm; (b) die HRTEM-Aufnahme zeigt Netzebenen der TiO_2 -Schicht; (c) das EDP der TiO_2 -Funktionsschicht bestätigt die kristalline Phase von TiO_2 bei 500 °C.

$\text{Ti}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ (500 °C): Die REM-Oberflächenaufnahmen der $\text{Ti}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ -Funktionsschicht zeigen bei allen Vergrößerungen in Abbildung 43a-d eine ebenmäßig abgeschiedene, rissfreie Schicht. Die Beschichtung des $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ -Sols und die anschließende Wärmebehandlung führen zur Ausbildung einer Schicht mit feinen Körnern, die bei höchster Vergrößerung in Abbildung 43d beobachtet werden können. Die Korngröße wird auf ca. 5 nm geschätzt und korrespondiert mit der Partikelgröße des mittels TEM untersuchten $\text{Ti}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ -Sol-Gel-Pulvers (vgl. Kapitel 4.3.2.5). Die einwandfrei beschichtete Funktionsschicht wird anhand der REM-Aufnahme der Bruchfläche in Abbildung 43e-f auf ca. 50 nm geschätzt. Die körnige Struktur der Funktionsschicht ist auf dem vergrößerten Ausschnitt in Abbildung 43f ebenfalls zu erkennen.

Anhand der TEM-Aufnahmen konnten bei den unterschiedlichen Vergrößerungen in Abbildung 44a-b keine Einzelpartikel in der $\text{Ti}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ -Funktionsschicht festgestellt werden. Weiterhin waren keine Netzebenen oder Anzeichen einer Fernordnung zu beobachten. Die Untersuchung der Schicht mittels Elektronenbeugung ergab ein EDP mit Beugungsrings, die für amorphes Material charakteristisch sind (vgl. Abbildung 44c). Dieser Befund bestätigt sowohl die Nahstruktur der $\text{Ti}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ -Schicht als auch die Ergebnisse der XRD-Untersuchungen an $\text{Ti}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ bei 500 °C. Ausgebildete Mikroporen können in der HRTEM-Aufnahme in Abbildung 44b nicht identifiziert werden. Auch vermeintliche freie Volumina in der Schicht (weiße Punkte) können nur schwer und nicht einwandfrei als solche festgestellt werden.

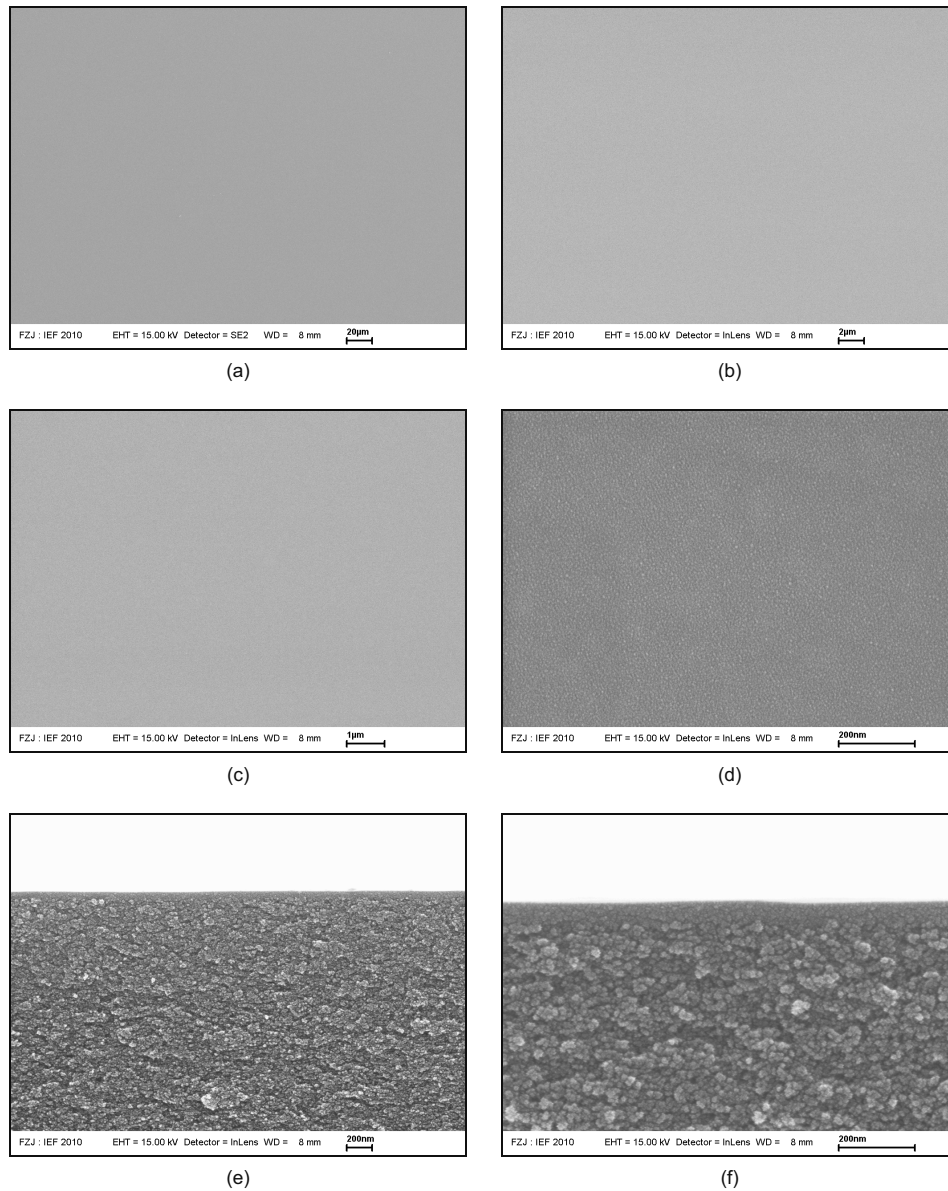


Abbildung 43: REM-Aufnahmen einer Membran mit mesoporöser γ - Al_2O_3 -Zwischenschicht und $\text{Ti}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ -Funktionsschicht (500 °C): (a)-(d) Fehlerfreie Schicht-Oberfläche bei verschiedenen Vergrößerungen; die Bruchfläche der Membran zeigt in (e) die homogen aufgetragene Funktionsschicht, deren Schichtdicke in (f) ca. 50 nm beträgt.

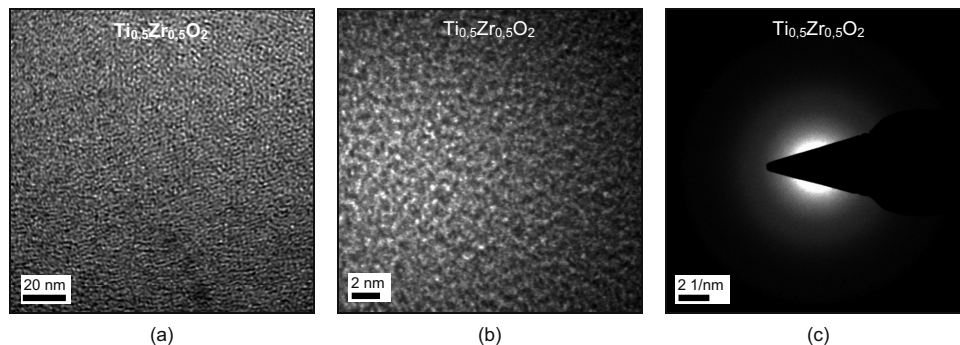


Abbildung 44: TEM-Aufnahmen der $\text{Ti}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ -Funktionsschicht (500 °C): (a)-(b) Amorphe Schicht in unterschiedlichen Vergrößerungen; (c) das EDP weist Beugungsringe auf und bestätigt somit die amorphe Phase des $\text{Ti}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ bei 500 °C.

ZrO₂ (500 °C): Die Oberfläche der ZrO₂-Funktionsschicht deutet in den REM-Aufnahmen (vgl. Abbildung 45a-d) auf eine perfekt aufgetragene Sol-Gel-Schicht hin, die keine Risse bzw. Fehlstellen aufweist. Bei höchster Vergrößerung der Oberfläche (vgl. Abbildung 45d) sind die ca. 5-10 nm großen Körner der Schicht erkennbar. Die REM-Aufnahmen der Membranbruchfläche in Abbildung 45e-f zeigen die ca. 20-30 nm dünne ZrO₂-Funktionsschicht, deren Dicke aufgrund ihrer hohen Rissempfindlichkeit stark reduziert werden musste. Trotz der verringerten Dicke der ZrO₂-Schicht überdeckt diese offensichtlich vollständig die $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Zwischenschicht, was anhand der Gasundurchlässigkeit, die bei den durchgeführten Einzelgasmessungen (vgl. Kapitel 4.3.3.2) festgestellt wurde, bekräftigt wird.

Auf dem TEM-Übersichtsbild in Abbildung 46a ist auf der $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Zwischenschicht eine ca. 50 nm dicke ZrO₂-Funktionsschicht zu erkennen. Einzelne Kristallite sind hier nicht zu beobachten, wohingegen die Netzebenen in der HRTEM-Aufnahme in Abbildung 46b deutlich zu sehen sind. Das Ergebnis der Beugungsuntersuchung ergab ebenfalls ein für kristallines ZrO₂ typisches Beugungsmuster und bekräftigt das Ergebnis der XRD-Untersuchung an einer ZrO₂-Schicht (500 °C).

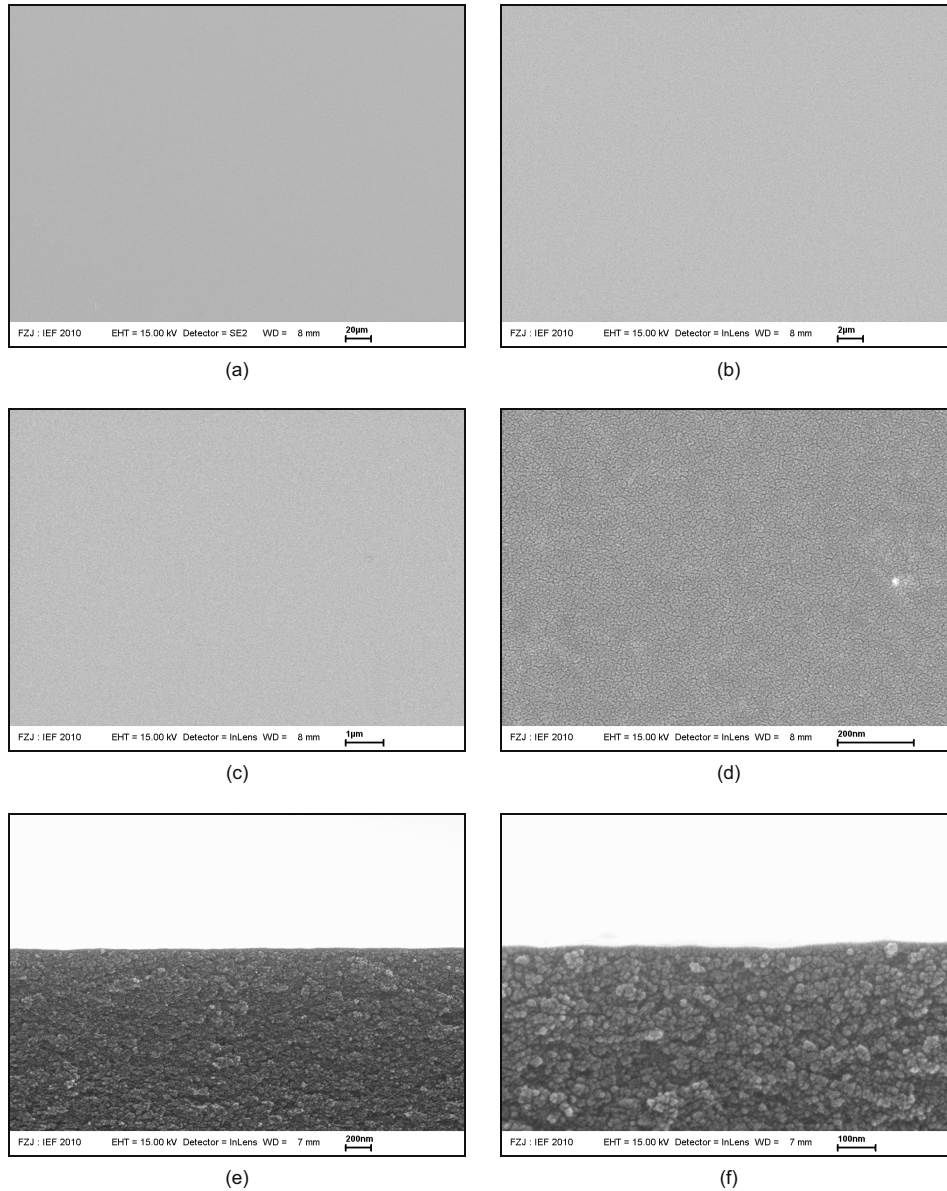


Abbildung 45: REM-Aufnahmen einer Membran mit mesoporöser γ - Al_2O_3 -Zwischenschicht und ZrO_2 -Funktionsschicht (500 °C); (a)-(d) defektfreie Schicht-Oberfläche bei verschiedenen Vergrößerungen; die Bruchfläche der Membran zeigt in (e)-(f) die ca. 20-30 nm dünne ZrO_2 -Funktionsschicht.

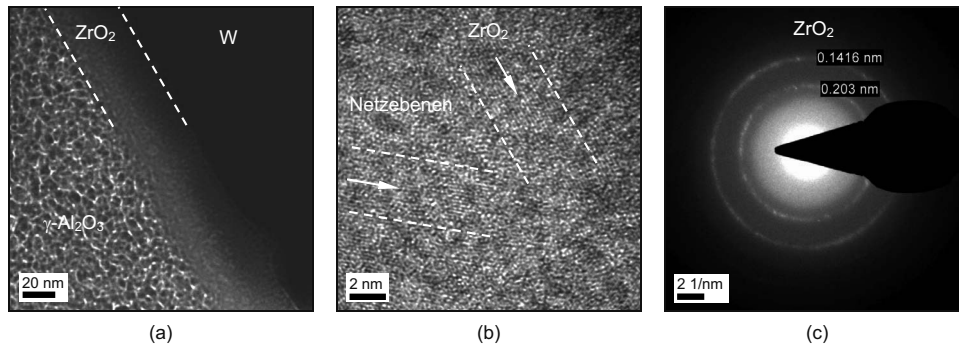


Abbildung 46: TEM-Aufnahmen einer ZrO_2 -Funktionsschicht (500 °C): (a) Die ZrO_2 -Schicht besitzt Kristallite in der Größe von 5-10 nm; (b) Netzebenen in der ZrO_2 -Schicht deuten auf eine kristalline Phase hin; (c) das EDP zeigt für ein ZrO_2 typisches Beugungsmuster und bestätigt somit die kristalline Phase von ZrO_2 bei 500 °C.

4.3.3.2 Einzelgasmessungen

Zur Ermittlung der Gaspermeationen sowie Permselectivitäten wurden Einzelgasmessungen an Membranen mit entsprechenden $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ -Funktionsschichten (500 °C) unternommen. Die Substrateinheiten bestanden jeweils aus einem $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Substrat und einer $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Zwischenschicht. Die Messungen wurden bei einer Temperatur von 200 °C, einem Differenzdruck zwischen 1 und 4 bar und den Laborgasen He, H_2 , CO_2 und N_2 durchgeführt.

In Abbildung 47 sind repräsentative Permeationswerte von Membranen mit TiO_2 -, $\text{Ti}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ - und ZrO_2 -Funktionsschichten dargestellt. Hierbei ist deutlich der Unterschied in den Permeationsraten der Einzelgase durch diese Funktionsschichten zu sehen. Die TiO_2 -Membran besitzt bspw. einen H_2 -Permeationswert von $F_{\text{TiO}_2, \text{H}_2, 200 \text{ °C}} = 9,62 \cdot 10^{-07} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{Pa}^{-1}$, wohingegen die Werte der beiden anderen Membranen ein bis zwei Zehnerpotenzen niedriger liegen (vgl. Tabelle 15). Im Fall der ZrO_2 -Funktionsschicht konnten keine CO_2 - und N_2 -Permeationen registriert werden. Gleiche Trends der Permeationsraten dieser Funktionsschichten sind in der Veröffentlichung von Van Gestel [171] zu erkennen, zu der diese Arbeit beigetragen hat.

Bei vorausgegangenen Einzelgasmessungen wurde festgestellt, dass sich $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ -Membranen sehr empfindlich gegenüber Defekten in Form von hohen Durchflüssen zeigen. Offensichtlich besitzen die Funktionsschichtmaterialien ein derart geringes Porenvolumen, dass Fehlstellen oder größere Poren durch relativ hohe Durchflüsse dominieren. Bspw. zeigen SiO_2 -Membranen ohne Fehlstellen im Vergleich hohe He-Permeationen aufgrund ihres ausgeprägten mikroporösen Netzwerks, so dass zusätzliche „kleinere“ Fehlstellen keine immense Erhöhung der He-Permeation bewirken, jedoch zumindest eine Verringerung der Selektivität.

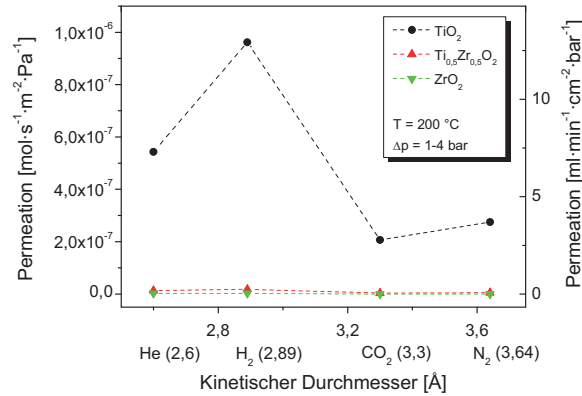


Abbildung 47: Permeationsraten von Membranen mit TiO₂-, Ti_{0,5}Zr_{0,5}O₂- und ZrO₂-Membranschichten: Die TiO₂-Schicht weist hohe Permeationswerte auf, wohingegen die Ti_{0,5}Zr_{0,5}O₂- und ZrO₂-Schicht sehr niedrige Permeationen besitzen.

Die Permselectivitäten der untersuchten TiO₂/ZrO₂-Membranen lagen im Bereich der Knudsen-Selectivitäten und wiesen somit keine aktivierte Gastrennung auf. Die Trennung der ZrO₂-Schicht gegenüber CO₂ und N₂ beträgt theoretisch 100 %, da die CO₂- und N₂-Permeationen 0 mol·s⁻¹·m⁻²·Pa⁻¹ betragen (bzw. unterhalb der Detektionsgrenze liegen). Der Einsatz einer solchen Membran für Separationsanwendungen ist jedoch wegen der geringen Permeationen nicht sinnvoll.

Tabelle 15: Zusammenfassung von repräsentativen Permeationswerten von gemessenen TiO₂/ZrO₂-Membranen.

	T_{Kalz} [°C]	T [°C]	Δp [bar]	Permeationen [mol·s ⁻¹ ·m ⁻² ·Pa ⁻¹]				Permselectivitäten		
				He	H ₂	CO ₂	N ₂	He/N ₂	H ₂ /N ₂	H ₂ /CO ₂
TiO ₂	500	200	1	5,43·10 ⁻⁰⁷	9,62·10 ⁻⁰⁷	2,07·10 ⁻⁰⁷	2,75·10 ⁻⁰⁷	1,97	3,50	4,65
Ti _{0,5} Zr _{0,5} O ₂	500	200	4	1,36·10 ⁻⁰⁸	1,81·10 ⁻⁰⁸	3,61·10 ⁻⁰⁹	5,09·10 ⁻⁰⁹	2,72	3,62	5,01
ZrO ₂	500	200	4	2,07·10 ⁻⁰⁹	2,43·10 ⁻⁰⁹	0	0	→ ∞	→ ∞	→ ∞

Die Eigenschaften von Ti_{0,5}Zr_{0,5}O₂ (500 °C) kommen unter den untersuchten TiO₂/ZrO₂-Zusammensetzungen in Bezug auf die Größe der Nanopartikel, das mikroporöse Gefüge, den amorphen Phasenbestand und die Schichtbildung denen des selektiven SiO₂ am nächsten. Daher erfolgen die nachstehenden Untersuchungen anhand dieser Zusammensetzung:

1. Untersuchung des Einflusses der Kalzinierungstemperatur auf die Leistungsdaten von Membranen mit Ti_{0,5}Zr_{0,5}O₂-Funktionsschichten; die Wärmebehandlungstemperatur wird zwischen 400 und 700 °C (2 h) variiert und anschließend die Leistung der Membranen mithilfe von Einzelgasmessungen sowie die Oberfläche der Funktionsschichten mithilfe von REM-Aufnahmen untersucht.

- Untersuchung des Einflusses der Inhibitormenge (DEA) auf die Sol-, Xerogel/Pulver- und Leistungs-Eigenschaften von $\text{Ti}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$; unreaktierte Prekursoren sowie vermeintliche Rückstände des DEA könnten die Gasundurchlässigkeit der Funktionsschichten verursachen. In einer Untersuchung wird die Synthese schrittweise durch verringerte DEA-Mengen verändert und die Auswirkung auf das Sol, Xerogel, Pulver und die Membranleistung beobachtet.

4.3.4 Variation der Kalzinierungstemperatur bei $\text{Ti}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$

Zur Ermittlung der Auswirkung einer Veränderung der Kalzinierungstemperatur auf die Leistung von Membranen mit $\text{Ti}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ -Funktionsschichten wurde die Wärmebehandlungstemperatur zwischen 400 und 700 °C (2 h) variiert.

Die ermittelten Permeationswerte in Abbildung 48 zeigen den Trend, dass die Gasdurchflüsse ab 400 °C mit steigender Temperatur zunehmen. Die He-Permeationswerte der bei 400 und 500 °C kalzinierten Membran befinden sich in der gleichen Größenordnung um $1 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{Pa}^{-1}$ (vgl. Tabelle 16). Dagegen heben sie sich bei 600 und 700 °C ab und erreichen Werte von $3 \cdot 10^{-7}$ bzw. $7 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{Pa}^{-1}$. Die Permselectivitäten aller Membranen betragen Werte um Knudsen-Selektivität. Um auszuschließen, dass Risse oder Fehlstellen die steigenden Permeationen verursacht haben, wurden REM-Aufnahmen von den Oberflächen der Funktionsschichten gemacht.

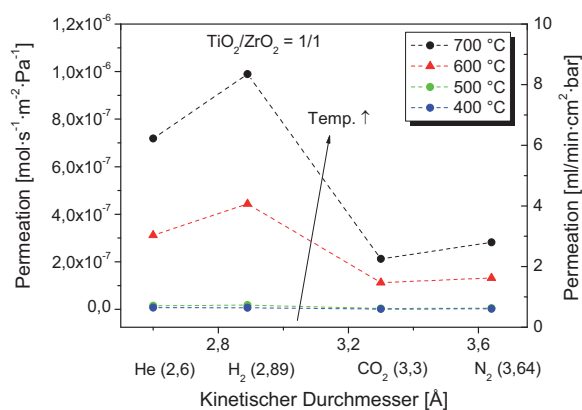


Abbildung 48: Ergebnisgraph der Einzelgasmessungen an einer Membran mit $\text{Ti}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ -Funktionsschicht in Abhängigkeit der Kalzinierungstemperatur: mit zunehmender Temperatur von 400-700 °C nehmen die Permeationsraten von He, H₂, CO₂ und N₂ zu.

In Abbildung 49 sind die Bilder der Oberflächen dargestellt. Auf allen Aufnahmen konnten keine Defekte, sondern lediglich Staub- oder andere aufliegende Fremdpartikel beobachtet werden. Die

Oberfläche der bei 700 °C kalzinierten Membran (vgl. Abbildung 49g-h) weist im Vergleich zu den anderen Membranen dunkle, runde Stellen auf. Da weder im Materialkontrast eine Fremdphase noch mittels EDX-Untersuchung Fremdelemente detektiert werden konnten, wurde eine Kontamination ausgeschlossen.

Tabelle 16: Zusammenfassung der Permeationswerte und Permselectivitäten von Membranen mit $\text{Ti}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ -Funktionsschicht in Abhängigkeit der Kalzinierungstemperatur von 400-700 °C.

T_{Kalz} [°C]	T [°C]	Δp [bar]	Permeationen [mol·s ⁻¹ ·m ⁻² ·Pa ⁻¹]				Permselectivitäten		
			He	H ₂	CO ₂	N ₂	He/N ₂	H ₂ /N ₂	H ₂ /CO ₂
400	200	4	$7,29 \cdot 10^{-09}$	$6,69 \cdot 10^{-09}$	$1,48 \cdot 10^{-09}$	$2,07 \cdot 10^{-09}$	3,52	4,52	3,23
500	200	4	$1,54 \cdot 10^{-08}$	$1,81 \cdot 10^{-08}$	$3,61 \cdot 10^{-09}$	$5,09 \cdot 10^{-09}$	3,03	5,01	3,56
600	200	2,5	$3,12 \cdot 10^{-07}$	$4,44 \cdot 10^{-07}$	$1,13 \cdot 10^{-07}$	$1,32 \cdot 10^{-07}$	2,36	3,93	3,36
700	200	1	$7,18 \cdot 10^{-07}$	$9,89 \cdot 10^{-07}$	$2,12 \cdot 10^{-07}$	$2,82 \cdot 10^{-07}$	2,55	4,67	3,51

Mit der Variation der Kalzinierungstemperatur der Membranfunktionsschicht konnten keine Verbesserung hinsichtlich der Leistungsdaten erzielt werden. Eine genauere Untersuchung der Kalzinierungstemperatur zwischen 400 und 600 °C wurde nicht durchgeführt, da sich $\text{Ti}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ voraussichtlich nicht als temperatursensitiv gegenüber einer Strukturänderung und ggf. einer Verbesserung der Selektivität verhalten wird. Als Beispiel dafür kann SiO_2 herangezogen werden, das über einen Temperaturbereich von mehreren hundert Grad (400-700 °C) seine Selektivitätseigenschaften nicht verliert (vgl. Einzelmessungen an SiO_2 -Membranen in Kapitel 4.4.3.2). Darüber hinaus würde sich eine hohe Temperatursensitivität als ungünstig bzgl. der Membranherstellung und des Betriebseinsatzes erweisen.

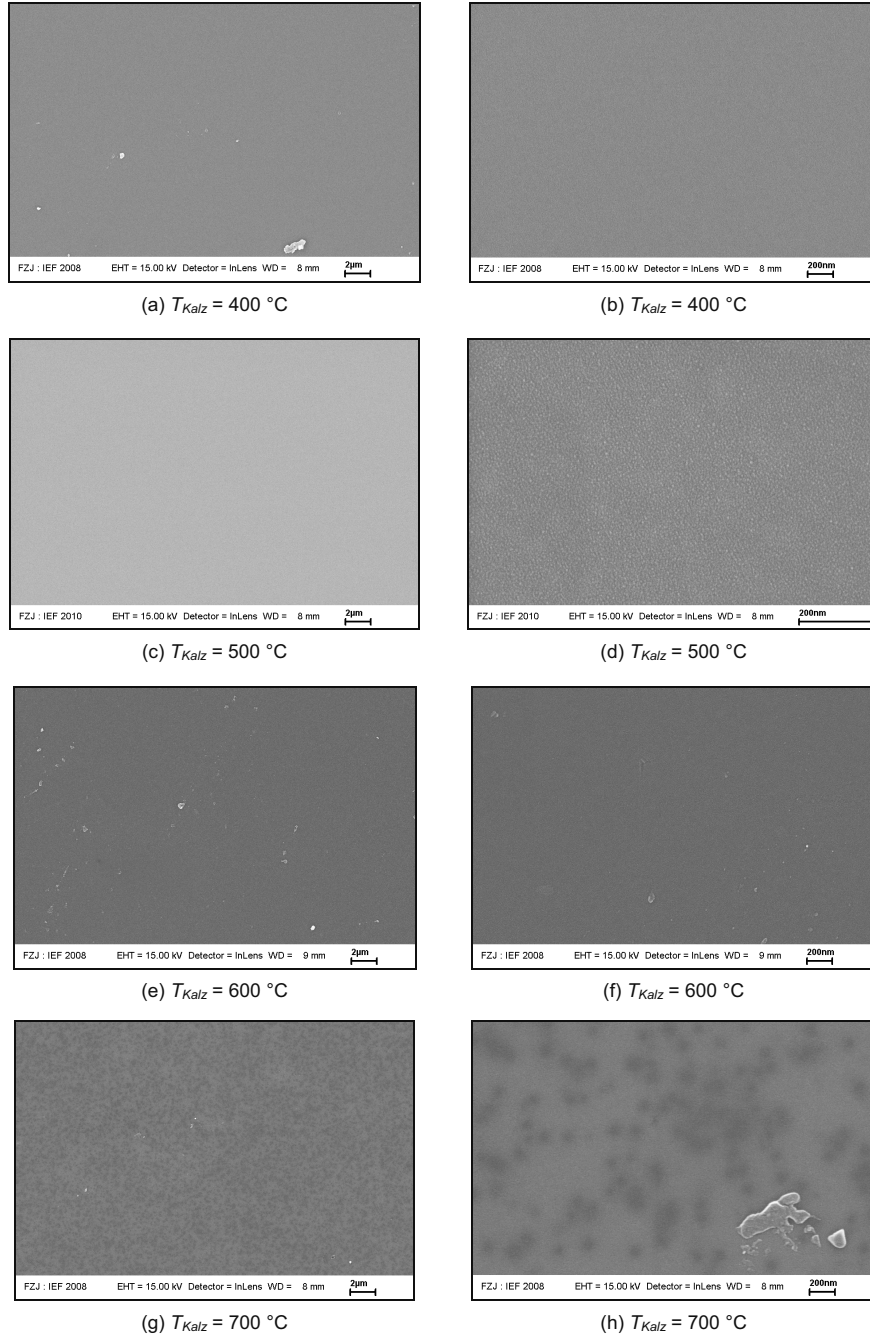


Abbildung 49: REM-Oberflächenaufnahmen von zwischen 400 und 700 °C kalzinierten $\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ -Membranen in unterschiedlichen Vergrößerungen: (a)-(b) $T_{Kalz} = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$, (c)-(d) $T_{Kalz} = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$, (e)-(f) $T_{Kalz} = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$, (g)-(h) $T_{Kalz} = 700\text{ }^{\circ}\text{C}$.

4.3.5 Variation des Prekursor/Inhibitor-Verhältnisses bei $\text{Ti}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$

Die Einzelgasmessungen der Membranen mit TiO_2 -, $\text{Ti}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ - sowie ZrO_2 -Funktionsschichten ergaben sehr niedrige Permeationswerte um $2 \cdot 10^{-09}$ – $1 \cdot 10^{-08} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{Pa}^{-1}$, obwohl $\text{Ti}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ ähnliche Eigenschaften wie das selektive und für He hochpermeable mikroporöse SiO_2 besitzt. Im Gegensatz zur SiO_2 -Synthese wurde bei der $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ -Synthese zur Verringerung der Prekursorreaktivität der Inhibitor DEA verwendet. Zur Bestimmung des Einflusses des DEA auf die Sol-, Xerogel/Pulver- und Membraneigenschaften wurde das molare Prekursor/Inhibitor-Verhältnis (1/1,5; 1/1; 1/0,5; 1/0,25; 1/0 – bei stets konstanter Prekursormenge) variiert.

Partikelgrößenverteilungen

Die Polymersole der Zusammensetzung $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2 = 1/1$ wurden mit unterschiedlichen DEA-Mengen hergestellt. Die resultierenden Partikelgrößenverteilungen sind in Abbildung 50 dargestellt. Erwartungsgemäß nimmt die Reaktivität mit geringem DEA-Gehalt zu, so dass über stärker ablaufende Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen größere Teilchen gebildet werden. Die durchschnittlichen Partikelgrößen der schmalen, monomodalen Verteilungen nehmen von 5,1 bis über 10 nm mit abnehmendem DEA-Gehalt zu.

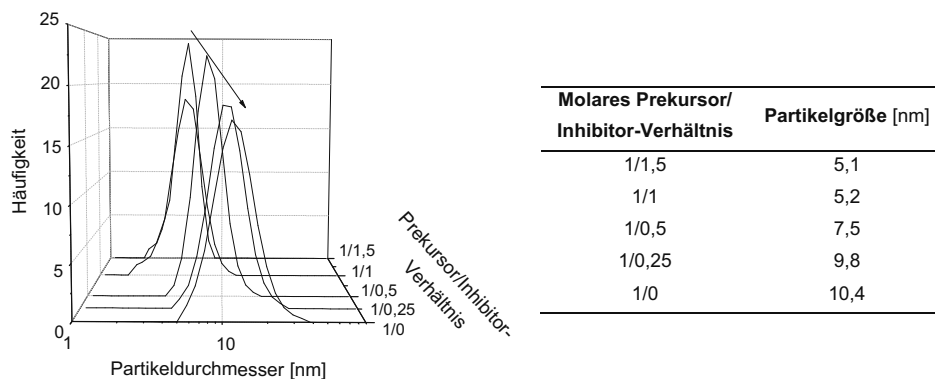


Abbildung 50: Die Partikelgrößenverteilung der Sole ($\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2 = 1/1$) nehmen in Abhängigkeit des molaren Prekursor/Inhibitor-Verhältnisses bis zu einer durchschnittlichen Partikelgröße von über 10 nm zu.

Rheologie

Die in Abbildung 51 gezeigten dynamischen Viskositäten der hergestellten Sole weisen ein scherratenunabhängiges Verhalten auf (Newtonsche Medien). Sie besitzen konstante Werte in einem engen Bereich zwischen 2,25 und 2,5 mPa·s, so dass angenommen wird, dass die Änderung des DEA-Gehalts und die Zunahme der Partikelgrößen keine Auswirkung auf die rheologischen Eigenschaften und auf den Beschichtungsprozess haben.

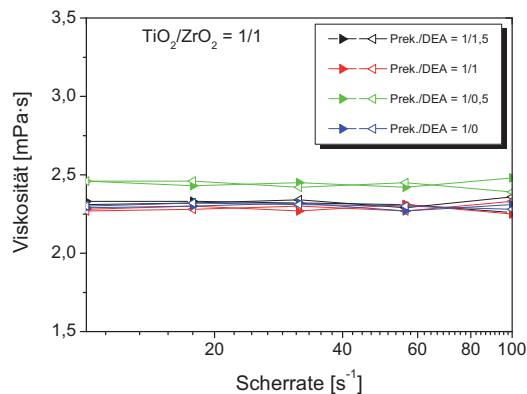


Abbildung 51: Die dynamischen Viskositäten der DEA-variierten Sole besitzen konstante Werte zwischen 2,25 und 2,5 mPa·s und weisen keine Änderungen infolge der Reduzierung der DEA-Menge auf.

Thermische Analyse (DTA/TG)

Die thermische Analyse an den getrockneten Solen (Xerogelen) mit unterschiedlichen DEA-Mengen ergab die in Abbildung 52 dargestellten DTA- und TG-Kurven. Die DTA-Verläufe in Abbildung 52a weisen mit geringerem DEA-Gehalt kontinuierlich weniger ausgeprägte exotherme Energieumsätze auf. Die Zersetzungsprozesse nehmen kontinuierlich in ihrer Intensität soweit ab, dass bei dem Xerogel ohne DEA sämtliche auffälligen Peaks fehlen. Der exotherme Peak bei 675 °C, der bei allen Xerogelen zu sehen ist, ist der Kristallisation in die TiZrO_4 -Phase zuzuordnen. Erwartungsgemäß ist anhand der TG-Kurven in Abbildung 52b ein abnehmender Organikausbrand mit sinkendem DEA-Gehalt zu beobachten. Der Masseverlust ist weitestgehend nach 500 °C abgeschlossen. Auffällig ist der kleine Kurvenabsatz bei ca. 675 °C, der mit der Kristallisation in Verbindung steht.

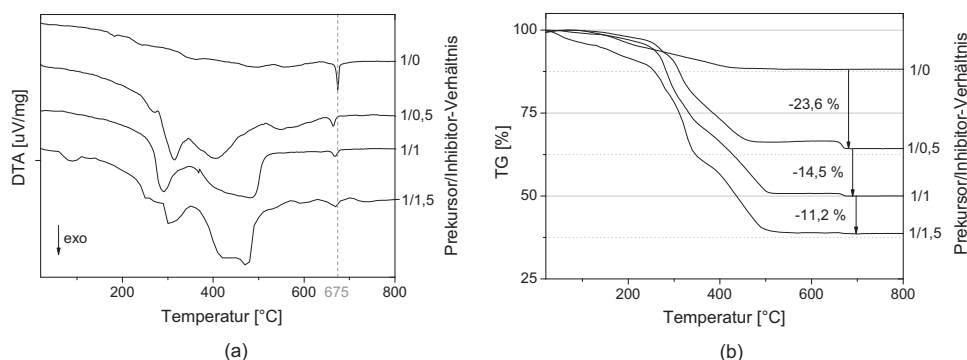


Abbildung 52: Ergebnis der thermischen Analyse der Xerogele ($\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2 = 1/1$) mit variierten DEA-Mengen: (a) DTA-Kurven und (b) TG-Kurven.

Röntgendiffraktometrie

Zur Sicherstellung, dass eine Verringerung des DEA-Anteils keine Auswirkungen auf das Kristallisationsverhalten besitzt, wurden XRD-Messungen beispielhaft an $\text{Ti}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ -Pulver (500 °C) mit den molaren Prekursor/Inhibitor-Verhältnissen von 1/1,5 bzw. 1/0,5 durchgeführt. Das Ergebnis der XRD-Untersuchung in Abbildung 53 zeigt, dass beide Pulver in der röntgenamorphen Phase vorliegen und sich somit keine Phasenänderungen bei unterschiedlichen DEA-Mengen ergeben haben. Der Unterschied in den Beugungsdiagrammen rührt daher, dass die Pulver mit verschiedenen Röntgendiffraktometern untersucht worden sind.

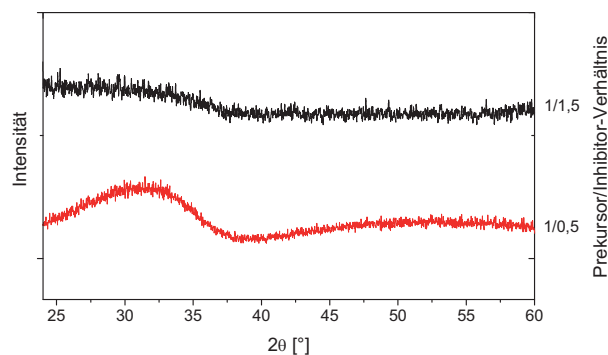


Abbildung 53: Der Vergleich der Röntgenbeugungsdiagramme an $\text{Ti}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ -Pulver mit Prekursor/Inhibitor-Verhältnissen von 1/1,5 und 1/0,5 zeigen keine Phasenunterschiede.

$\text{N}_{2, 77 \text{ K}}$ -Physisorptionsmessungen

Zum Vergleich der Porencharakteristika von $\text{Ti}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ -Sol-Gel-Pulvern (500 °C) mit Prekursor/Inhibitor-Verhältnissen von 1/1,5 bzw. 1/0,5 wurden $\text{N}_{2, 77 \text{ K}}$ -Physisorptionsmessungen durchgeführt. Die ermittelten Isothermen sind in Abbildung 54 dargestellt, und das jeweils berechnete totale Porenvolumen sowie die spezifische Oberfläche sind in Tabelle 17 zusammengefasst.

Beide Isothermen besitzen einen Verlauf des Typs I für mikroporöse Materialien. Das totale Porenvolumen V_p des $\text{Ti}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ -Pulvers mit dem Prekursor/Inhibitor-Verhältnis von 1/1,5 ist nur um $0,02 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ höher, wohingegen sich die spezifische Oberfläche S_{BET} mit einer Differenz von ca. $60 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ deutlicher unterscheidet. Es sei hier jedoch angemerkt, dass beide Pulver insgesamt keine außergewöhnlich guten Poreneigenschaften in Form von hohem Porenvolumen und hoher spezifischer Oberfläche besitzen.

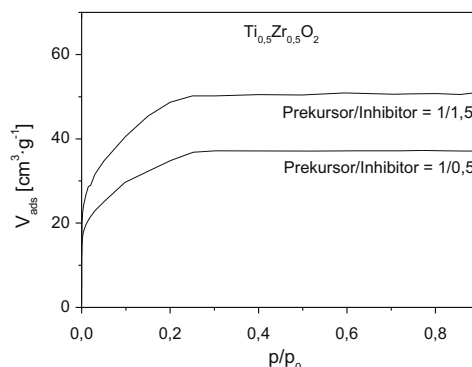


Abbildung 54: Vergleich der Isothermen der N_2 , 77 K-Physisorptionsmessungen an $Ti_{0,5}Zr_{0,5}O_2$ -Sol-Gel-Pulvern (500 °C) mit Prekursor/Inhibitor-Verhältnissen von 1/1,5 und 1/0,5.

Tabelle 17: Zusammenfassung der Poreneigenschaften der $Ti_{0,5}Zr_{0,5}O_2$ -Sol-Gel-Pulver mit Prekursor/Inhibitor-Verhältnissen von 1/1,5 und 1/0,5.

	Prekursor/Inhibitor-Verhältnis	T_{Kalz} [°C]	Isothermen-Typ	V_P [cm ³ ·g ⁻¹] (Gurvich)	S_{BET} [m ² ·g ⁻¹]
$Ti_{0,5}Zr_{0,5}O_2$	1/1,5	500	Typ I	0,09	181,6
	1/0,5		Typ I	0,07	112,5

Infrarotspektroskopie

Zur Klärung, ob nach der Wärmebehandlung von 500 °C der Inhibitor DEA im Membranmaterial zurückbleibt und somit ggf. die offene Porosität des Membranmaterials blockiert wird, oder ob unreaktierte Prekursorteilchen vorliegen, wurden mithilfe der Infrarotspektroskopie unterschiedliche $Ti_{0,5}Zr_{0,5}O_2$ -Pulver mit Prekursor/Inhibitor-Verhältnissen von 1/1,5, 1/0,5 und 1/0 untersucht. Dafür wurden zunächst die wichtigsten Ausgangskemikalien und Mischungen sowie die drei hergestellten TiO_2/ZrO_2 -Solene infrarotspektroskopisch gemessen, um die Wellenlängen der einzelnen Verbindungen als Referenzen zu erhalten. Schließlich wurden die Sole zwischen 450 und 550 °C kalziniert und hinsichtlich des DEA-Gehalts analysiert, indem die hervorgehenden Wellenzahlen mit den Referenzen verglichen wurden.

Die IR-Ergebnisse der Ausgangskemikalien ((1) 1 M HNO_3 ; (2) DEA; Prekursoren: (4) Ti(IV)Propoxid und (5) Zr(IV)Isopropoxid), einige Vermengungen: (3) DEA + 1 M HNO_3 + 1-Propanol, (6) Ti- + Zr-Prekursor + 1-Propanol) sowie zum Vergleich ein synthetisiertes TiO_2/ZrO_2 -Sol ((7) Prekursor/Inhibitor-Verhältnis von 1/0,5) sind in Abbildung 55a dargestellt. Hierbei stellte sich heraus, dass die Transmissionspeaks von DEA (2) und der Ti- bzw. Zr-Prekursoren (4)-(5) in den Wellenzahlbereichen 2750-3000 und 750-1500 cm⁻¹ annähernd gleich sind. Somit lässt sich das DEA anhand der Wellenzahlen des Sols spektroskopisch nicht

eindeutig identifizieren. Auch der Vergleich der nahezu identischen Transmissionsbanden des $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ -Sols (7) und des Gemischs der Prekursoren mit 1-Propanol (ohne DEA) (6) hebt den Unterschied in Form der charakteristischen Wellenlängen des DEA nicht hervor.

Die in Abbildung 55b dargestellten Infrarotspektren der hergestellten $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ -Sole mit variierten DEA-Mengen weisen keine erkennbaren Unterschiede auf. Eine Abweichung hinsichtlich der unterschiedlichen Prekursor-Modifikation konnte bei der Gegenüberstellung somit nicht festgestellt werden.

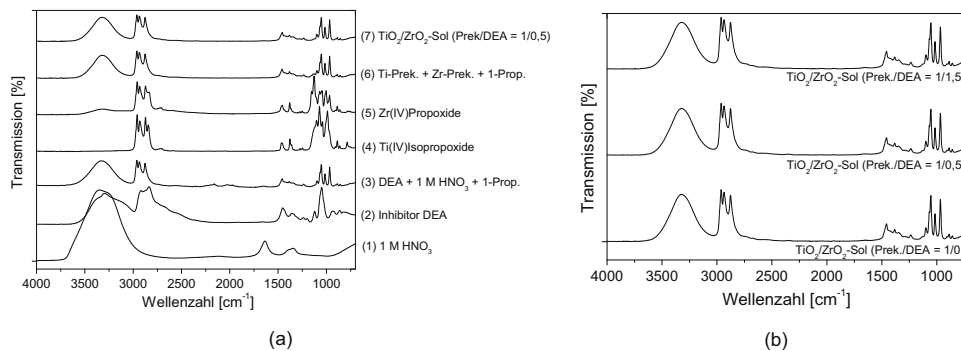


Abbildung 55: Transmissionsinfrarotspektren von (a) den Ausgangschemikalien bzw. Zwischenschritten der Sol-Synthese und (b) den $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ -Solen ($\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2 = 1/1$) mit variierten DEA-Mengen.

Die Transmissionsinfrarotspektren der bei 450, 500 und 550 °C kalzinieren $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ -Pulver mit variierten Prekursor/Inhibitor-Verhältnissen von 1/0, 1/0,5 und 1/1,5 sind in Abbildung 56 zu sehen. Alle Pulver zeigen tendenziell die gleichen Spektren. Das Hauptaugenmerk gilt hierbei dem Bereich zwischen 2800 und 2950 cm^{-1} , die den Banden des DEA bzw. den Prekursoren entsprechen. Im Fall des $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ -Pulvers mit dem Prekursor/Inhibitor-Verhältnis von 1/0 in Abbildung 56a fehlen erwartungsgemäß bei allen Kalzinierungstemperaturen die entsprechenden Peaks. Dagegen sind diese bei den 450 und 500 °C behandelten Pulvern mit den Prekursor/Inhibitor-Verhältnissen von 1/0,5 (Abbildung 56b) und 1/1,5 (Abbildung 56c) noch zu erkennen. Bei höherer Kalzinierungstemperatur von 550 °C sind sie nicht mehr detektierbar.

Aus dieser Untersuchung geht hervor, dass tendenziell mit einem höheren DEA-Gehalt ein Rückstand an DEA bzw. an unreaktierten Prekursorteilchen bestehen bleibt. Ihre niedrigen Transmissionsintensitäten lassen jedoch auf nur geringe Mengen schließen, die eine Art Blockierung der Porenstruktur und geringe Gaspermeationen durch das Membranmaterial nicht verursachen können. Dieser Rest wird offensichtlich bei der Kalzinierungstemperatur von 550 °C vollständig zersetzt.

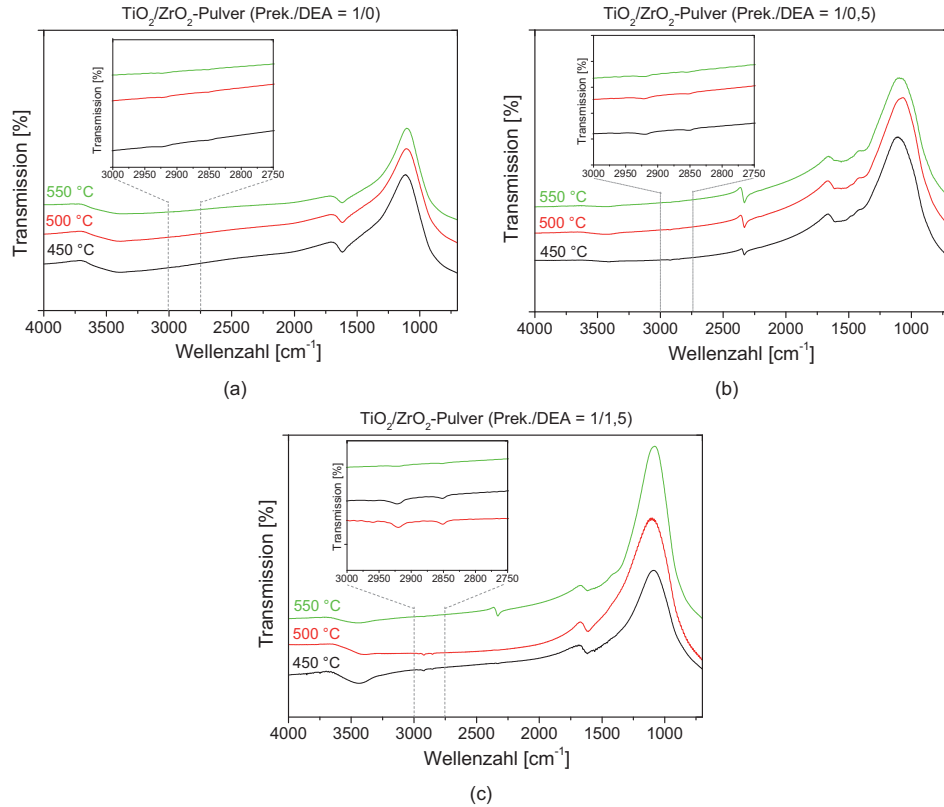


Abbildung 56: Infrarotspektren der bei 450, 500 und 550 °C kalzinierten $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ -Pulver mit Prekursor/Inhibitor-Verhältnissen von (a) 1/0, (b) 1/0,5 und (c) 1/1,5.

Einzelgasmessungen

Die $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ -Sole mit Prekursor/Inhibitor-Verhältnissen von 1/1,5, 1/1, 1/0,5 und 1/0 wurden auf keramische Substrateinheiten bestehend aus $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Substrat mit $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Zwischenschicht mittels Tauchbeschichtung aufgetragen und bei 500 °C für 2 h kalziniert.

Die Einzelgasmessungen ergaben, dass in dieser Untersuchungsreihe die $\text{Ti}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ -Funktionsschicht mit Prekursor/Inhibitor-Verhältnis von 1/0,5 zwar die niedrigsten Permeationen, aber im Gegenzug Permselektivitäten über der Knudsen-Selektivität aufwies. Dieses Ergebnis konnte mit einer zweiten Membran annähernd wiederholt werden (vgl. Tabelle 18). Wie bereits erwähnt, sind die $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ -Membranschichten allgemein empfindlicher gegenüber Defekten und größeren Poren als im Vergleich zu den mikroporösen SiO_2 -Membranschichten. Fehlstellen in einer $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ -Schicht zeigen sich direkt in Form von höheren Permeationsraten und geringen Permselektivitäten. Die Wahrscheinlichkeit besteht, dass bei den in Tabelle 18 vorgestellten Membranen lediglich die Schichten defektfreier aufgetragen wurde, so dass eine bessere

Selektivität erreicht werden konnte. Es muss berücksichtigt werden, dass sich die He-Permeationen dieser Membranen im Vergleich zu denen mit einem höheren DEA-Gehalt um mindestens eine Zehnerpotenz (vgl. Tabelle 15) verringert haben.

Tabelle 18: Permeationswerte von zwei Membranen mit $\text{Ti}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ -Funktionsschicht und einem Prekursor/Inhibitor-Verhältnis von 1/0,5.

$\text{Ti}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ mit Prek./DEA = 1/0,5	T [°C]	Δp [bar]	Permeationen [$\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{Pa}^{-1}$]				Permselektivitäten		
			He	H ₂	CO ₂	N ₂	He/N ₂	H ₂ /N ₂	H ₂ /CO ₂
Membran 1	200	4	$1,84\cdot 10^{-09}$	$1,72\cdot 10^{-09}$	$1,48\cdot 10^{-10}$	$2,96\cdot 10^{-10}$	6,2	5,8	11,6
Membran 2	185	4	$2,96\cdot 10^{-09}$	$3,67\cdot 10^{-09}$	$4,15\cdot 10^{-10}$	$6,52\cdot 10^{-10}$	4,5	5,6	8,9

4.3.6 Zusammenfassung und weiterführende Diskussion

Für die Untersuchung der Eigenschaften des $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ -Systems als mögliche Kandidaten für Membranschichten wurden zur Abdeckung des binären Systems die Zusammensetzungen TiO_2 , $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2 = 4/1$, $1/1$, $1/4$ und ZrO_2 ausgewählt. Die Untersuchungen umfassten die Charakterisierung der Materialien in Form von Solen, Xerogelee/Pulvern sowie als Membranschichten.

Über die Polymerroute des Sol-Gel-Verfahrens wurden stabile, transparente $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ -Sole erfolgreich hergestellt. Die Größenverteilungen der nanoskaligen Polymerisate in den Solen wiesen enge, monomodale Verläufe mit einem Durchschnittswert von ca. 5 nm auf. Die ermittelten Porencharakteristika der $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ -Sol-Gel-Pulver zeigen, dass ausschließlich $\text{Ti}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ (kalziniert bei 400 und 500 °C) mikroporösen Charakter besitzt. Zwar können $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2 = 1/4$ und reines ZrO_2 bei der Kalzinierungstemperatur von 400 °C ebenfalls mikroporöse Eigenschaften aufweisen, diese gehen jedoch bei höheren Wärmebehandlungstemperaturen in mesoporöse über. Bei 600 °C zeigt $\text{Ti}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ ebenfalls mesoporösen Anteil. Das totale Porenvolumen sowie die spezifische Oberfläche werden mit steigender Kalzinierungstemperatur bei $\text{Ti}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ am stärksten stabilisiert, was sich in einer reduzierten Sinterrate widerspiegelt. Das Porenvolumen, die spezifische Oberfläche und die Porosität betragen im Fall von $\text{Ti}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ (500 °C) $V_P = 0,11 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$, $S_{\text{BET}} \approx 200 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ und $\varepsilon = 22 \%$. Dagegen weisen die Reinoxide TiO_2 und ZrO_2 (500 °C) die geringsten Porenvolumina und spezifischen Oberflächen auf. Dieses Stabilisierungsverhalten zeichnet sich ebenfalls bei den röntgenographischen Phasenbeständen des $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ -Systems ab. Die röntgenamorphe Phase wird bei $\text{Ti}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ bis 675 °C gefestigt, wohingegen wieder mit abnehmenden Zweitoxid diese Phase nur noch bei geringen Temperaturen stabilisiert werden kann. Die Umwandlung in ein kristallines Gefüge hat sich im Fall der Reinoxide TiO_2 und ZrO_2 bereits bei 400 °C ereignet. Mithilfe der thermischen Analyse wurde festgestellt, dass sich bei der Kalzinierungstemperatur von 500 °C in allen $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ -Materialien (nahezu) keine Organikrückstände mehr befinden.

Die Abscheidung der niedrig-viskosen $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ -Polymersole (2,3-2,6 mPa·s) auf Al_2O_3 -Substrateinheiten wurde über das horizontale Tauchbeschichtungsverfahren erfolgreich durchgeführt. Die optimierte Herstellung führte zu homogen aufgetragenen, rissfreien Sol-Gel-Schichten mit Schichtdicken im Nanometerbereich. Es zeigte sich, dass Schichten aus ZrO_2 -reichen Zusammensetzungen rissempfindlicher sind als TiO_2 -reiche. Diese Eigenschaft zeichnete sich bereits beim Trocknungsverhalten der entsprechenden Xerogele ab. Folglich mussten zur Reduzierung der Schichtspannung die ZrO_2 -reichen Schichten dünner aufgetragen werden. Die Schichtdicken der bei 500 °C kalzinierten TiO_2 -, $\text{Ti}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ - und ZrO_2 -Funktionsschichten konnten anhand von REM-Aufnahmen der Bruchflächen auf jeweils 50-75 nm, 50 nm und 20-30 nm bestimmt werden. Die REM-Aufnahmen der Oberfläche zeigen bei höchster Vergrößerung die schichtbildenden Teilchen, deren Größe in Abhängigkeit des Schichtmaterials variiert. Die Partikelgrößen, die durch TEM-Untersuchungen an den Schichten sowie Sol-Gel-Pulvern bestätigt wurden, betragen für TiO_2 -, $\text{Ti}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ - und ZrO_2 jeweils 10-30 nm, 5-10 nm und 5-10 nm. HRTEM-Aufnahmen sowie die Elektronenbeugungsuntersuchungen an den Funktionsschichten bestätigen die ermittelten röntgenographischen Phasenbestände von TiO_2 (kristallin), $\text{Ti}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ (amorph) und ZrO_2 (kristallin) bei 500 °C.

Die Leistungsdaten der $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ -Membranen wurde mithilfe von Einzelgasmessungen (He , H_2 , CO_2 und N_2) bei einer Messtemperatur von 200 °C ermittelt. Die Membranen mit $\text{Ti}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ - und ZrO_2 -Funktionsschichten zeigen bei allen Messgasen sehr geringe Permeationen (z.B. $F_{\text{He}, 200\text{ °C}} = 2 \cdot 10^{-09}$ - $1,3 \cdot 10^{-08} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{Pa}^{-1}$), wohingegen diese mit TiO_2 -Funktionsschicht hohe Permeationen ($F_{\text{TiO}_2, \text{He}, 200\text{ °C}} = 5,4 \cdot 10^{-07} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{Pa}^{-1}$) aufweisen. Die Permselektivitäten dieser $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ -Membranen liegen im Bereich der theoretischen Knudsen-Selektivität.

Mögliche Gründe für die unterschiedlichen Permeationswerte der $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ -Membranen können zum einen in den Porencharakteristika liegen. TiO_2 liegt bereits bei 400 °C mesoporös vor, wohingegen $\text{Ti}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ - und ZrO_2 bei 500 °C noch (teil-)mikroporöse Eigenschaften besitzen. Jedoch ist insgesamt das totale Porenvolumen mit maximal $0,12 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ sehr gering, das auf geringe Durchflüsse schließen lässt. Die hohen Durchflusswerte der TiO_2 -Funktionsschicht können darüber hinaus auf den relativ großen Zwischenräumen/Poren, die auf dem REM-Oberflächenbild bei höchster Vergrößerung beobachtet werden können, beruhen. Im Fall der $\text{Ti}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ - und ZrO_2 -Funktionsschichten konnten keine Öffnungen auf der Oberfläche optisch festgestellt werden. Die Teilchen beider Schichten sind kleiner und scheinen stärker gepackt.

Der Hypothese, dass rückständiges DEA oder (teilweise) unreaktierte Prekursorteilchen für eine Verdichtung der Struktur verantwortlich sind, wurde nachgegangen. Umfangreiche Untersuchungen an $\text{Ti}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ mit verminderten DEA-Mengen zeigten keine signifikanten Änderungen. Die Permselektivität von H_2/CO_2 einer Membran mit $\text{Ti}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ -Funktionsschicht konnte auf knapp 12 erhöht werden, wobei lediglich eine bessere Schichtqualität angenommen wird.

Eine weitere Begründung für die fehlende Permeation der kleinen Gase wie He und H_2 durch die $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ -Membranen basiert auf dem strukturellen Aufbau der Materialien. Hierbei wird ein

Vergleich gezogen zum amorphen SiO_2 -Netzwerk, das sowohl eine hohe H_2 -Permeation als auch eine sehr gute Gastrennung von He und H_2 gegenüber größeren Molekülen wie CO_2 und N_2 erlaubt. Die Voraussetzungen (bzw. die Hypothesen) für die Bildung dieses Netzwerks sollen an dieser Stelle vorgestellt und anhand des $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ -Systems überprüft werden. Die nachfolgende Diskussion ist mithilfe des Buchs über Gläser von Scholze [172] geführt worden; alle angegebenen Werte sind ebenfalls dort zu finden.

Zur Deutung der Struktur des SiO_2 -Netzwerks entwickelte Zachariasen die Netzwerkhypothese. Darin hob er hervor, dass der Energieunterschied zwischen Glas und Kristall mit der gleichen Zusammensetzung sehr gering ist. Dies bedeutet, dass in beiden Fällen dieselben Bindungszustände bzw. Struktureinheiten vorliegen. Für die Bildung von oxidischen Gläsern werden weiterhin folgende allgemeine Bedingungen gestellt:

1. kleine Koordinationszahl des Kations ($\text{KZ} = 3-4$);
2. ein Sauerstoffion darf an nicht mehr als zwei Kationen gebunden sein;
3. die Sauerstoffpolyeder dürfen nur über gemeinsame Ecken verbunden sein (keine gemeinsamen Kanten oder Flächen);
4. mindestens drei Ecken jedes Sauerstoff-Polyeders müssen mit anderen Polyedern gemeinsam sein.

Kationen, die solche netzwerkbildende Polyeder hervorrufen, werden Netzworkebildner genannt. Solche, die das Netzwerk zerstören, werden als Netzworkewandler bezeichnet. Die Bedingungen für die Netzworkebildung können zahlenmäßig erfasst werden und werden im Folgenden an SiO_2 und $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ überprüft.

Im Allgemeinen wird die Struktur durch die Wertigkeit der Elemente sowie durch ihre Größe bestimmt, da diese starken Einfluss auf die räumliche Anordnung haben. Ein Kationen-Anionen-Polyeder bildet sich meist in Abhängigkeit des Kationen-Anionen-Radienverhältnisses in einer stabilen Form aus. In der Regel legen die größeren Anionen die Packung der Struktur fest, in dessen Zwischenräumen sich die Kationen aufhalten. Größere Kationen führen zu einer Aufweitung, wodurch sich in Abhängigkeit der Größen unterschiedliche stabile Koordinationsmöglichkeiten ergeben. Die resultierenden Koordinationen bzw. Strukturen sind in Abhängigkeit des Kationen-Anionen-Radienverhältnisses in Tabelle 19 dargestellt.

Tabelle 19: Resultierende Koordination eines Kations sowie der Struktur von Kationen-Anionen-Bindung in Abhängigkeit des Radienverhältnisses der Ionen.

Kationen-Anionen- Radienverhältnis (r_K/r_A)	Koordination (Koordinationszahl KZ)	Struktur
0,225	4	Tetraeder
0,414	6	Oktaeder
0,732	8	Hexaeder
0,904	12	Ikosaeder

Für SiO_2 ergibt sich mit einem K/A-Verhältnis von 0,295 ($r_{\text{Si}} = 0,039 \text{ nm}$, $r_{\text{O}} = 0,132 \text{ nm}$) eine Tetraeder-Struktur. Die Koordinationszahl beträgt 4 und entspricht der ersten Bedingung der Hypothese. Im Fall von TiO_2 ($r_{\text{Ti}} = 0,069 \text{ nm}$) bzw. ZrO_2 ($r_{\text{Zr}} = 0,087 \text{ nm}$) resultiert mit 0,523 bzw. 0,659 ein Oktaeder. Zusätzlich ist bei ZrO_2 weiterhin eine Hexaederstruktur möglich. Bei TiZrO_4 ergibt sich aufgrund der großen Kationenradien ebenfalls keine Tetraeder-Struktur. Bei diesen Oxiden gehen Koordinationszahlen von 6 bzw. 8 hervor und entsprechen nicht der ersten Forderung. Anders ausgedrückt, dürfen die Kationen einen Radius von höchstens 0,055 nm besitzen, woraus eine Koordinationszahl von 3 oder 4 resultiert. Ti und Zr können diese Bedingung mit $r_{\text{Ti}} = 0,069 \text{ nm}$ und $r_{\text{Zr}} = 0,087 \text{ nm}$ nicht befriedigen.

Im nächsten Schritt wird die Verknüpfung der Grundbausteine betrachtet. Diese wird hauptsächlich durch die Wertigkeiten (d.h. durch die auftretenden Kräfte) beeinflusst. Die Grundstrukturen können über Ecken, Kanten und Flächen verknüpft werden. Damit laut Hypothesenbedingung eine Eckenverbindung vorliegt, müssen sich die Kationen infolge einer hohen Wertigkeit abstoßen. Dies hat zur Folge, dass Netzworkebildner eine Wertigkeit von mindestens 3 besitzen müssen. Im Fall des SiO_2 stoßen sich die hochgeladenen Si^{4+} -Kationen gegenseitig ab, so dass ein großer Si-Si-Abstand angestrebt wird, was zu einer Eckenverbindung führt. Die Übergangsmetalle Ti und Zr besitzen eine Wertigkeit von 3 bzw. 4 und würden diese Bedingung erfüllen.

Als weiteres zahlenmäßiges Kriterium für die Glasbildung kann die „Feldstärke der Ionen nach Dietzel“ herangezogen werden. Diese hängt mit der Anziehung von Kationen und Anionen und mit der gegenseitigen Bindung zusammen. Nach der Netzworkehypothese haben Netzworkebildner einen geringen Ionenradius und die KZ von 3-4. Die entsprechenden Feldstärken liegen im mittleren Bereich zwischen 1 und 2. Zur Einordnung der Bindungstypen sei genannt, dass Ionenbindungen eine niedrige Feldstärke und kovalente Bindungen eine hohe Feldstärke besitzen. In Verbindung mit O^{2-} besitzt Si^{4+} eine Feldstärke von 1,56, die von Ti liegt bei 0,89 (Ti^{4+}) bzw. 1,25 (Ti^{3+}) und von Zr^{4+} bei 0,84. Die vierwertigen Ti- und Zr-Kationen liegen somit unterhalb der Feldstärken derjenigen Kationen, die zur Netzworkebildung tendieren.

Im Fall des SiO_2 resultiert eine Verkettung von $[\text{SiO}_4]$ -Tetraedern, die als Grundbausteine der Struktur betrachtet werden können (vgl. Abbildung 57a). Aufgrund der gleichen Struktureinheiten unterscheidet sich die Energie des Kristalls zum unregelmäßigen Netzwerk nur wenig. Über die

Eckpunkte sind die Tetraeder miteinander verbunden und bilden eine ringförmige Struktur. Im kristallinen SiO_2 sind die Tetraeder regelmäßig angeordnet und bilden einen 6-gliedrigen Ring (vgl. Abbildung 57b). Dagegen sind im amorphen SiO_2 diese Struktureinheiten unregelmäßig angeordnet. Aufgrund der Unregelmäßigkeit des Netzwerks variiert die Ringgröße zwischen 4- und 8-Gliedern (vgl. Abbildung 57c). In Bezug auf die Gasdurchlässigkeit erleichtert diese Aufweitung der Ringe das Passieren von kleinen Gasen und steigert die Permeationsrate im Vergleich zum regelmäßigen Netzwerk. Die Zwischenräume werden als freies Volumen bezeichnet.

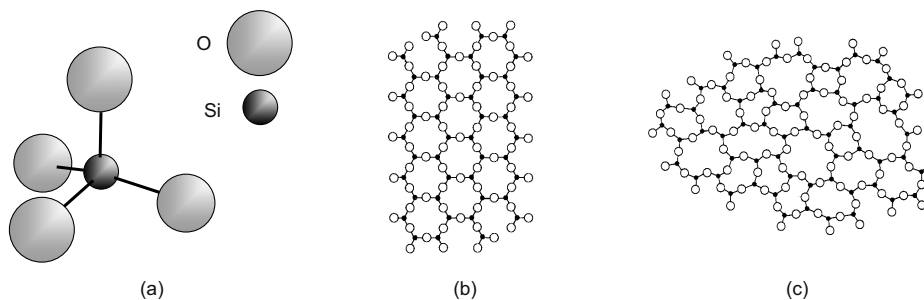


Abbildung 57: (a) $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder als Struktureinheit des SiO_2 -Netzwerks; (b) regelmäßiges Netzwerk des SiO_2 -Kristalls; (c) unregelmäßiges Netzwerk des amorphen SiO_2 bzw. des Glas.

Zusammengefasst erfüllen Ti und Zr als Kationen in der Oxidform nicht die Voraussetzungen für die Bildung eines Netzwerks. Die statistische Unordnung und die daraus resultierende amorphe Phase des $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ -Systems im Gelzustand bis hin zu niedrigen Kalzinierungstemperaturen resultieren aus dem Sol-Gel-Prozess infolge der Mischung der Nanopartikel in der Flüssigkeit. Selbst wenn die Oxide in den Grundbausteinen (Oktaeder) vorlägen, würde sich kein Netzwerk mit großen freien Volumina bilden. Die relativ niedrigen Umwandlungstemperaturen bei den Reinoxiden von $400\text{ }^\circ\text{C}$ und bei $\text{Ti}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ von $675\text{ }^\circ\text{C}$ sind ein Indiz für den relativ großen Energieunterschied zwischen der amorphen Phase und dem kristallinen Zustand und spricht weiterhin gegen das Vorliegen eines Netzwerks. Offensichtlich ist nicht nur der Besitz eines amorphen Gefüges eine Voraussetzung für die potenzielle Eigenschaft der Gastrennung, sondern das gebildete stabile Netzwerk mit hinreichend großen freien Volumina.

4.4 Charakterisierung von SiO₂-basierten Membranen

Aus der Literatur sind SiO₂-Membranen für ihre hohen Selektivitäts- sowie Permeationseigenschaften von kleineren Gasen wie He und H₂ bekannt. Diese leiden allerdings unter ihrer niedrigen Stabilität gegenüber Wasser in Kombination mit hohen Temperaturen. Zur Steigerung dieser Stabilität können entweder Methylgruppen oder Metalle bzw. ihre oxidische Form in die SiO₂-Matrix eingebaut werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde der zweite Stabilisierungsweg besprochen.

Zur Erhöhung der Beständigkeit von SiO₂-Membranen wurde die Zugabe von jeweils 20 Mol-% Ni, Co, Zr und Ti zu SiO₂ untersucht. In den ersten Untersuchungen wurden die Sol- und Xerogel/Pulver-Eigenschaften der dotierten Membranmaterialien ermittelt. Die Kenntnis sowohl über die Partikelgrößenverteilung und die Viskosität als auch über die Porencharakteristika und der röntgenographische Phasenbestand ist für die Schichtabscheidung bzw. die Interpretation der Membranleistung von Bedeutung. In weiteren Untersuchungen wurden anhand von Membranen die Schichtqualität, die Materialstruktur und die Leistungsdaten der jeweiligen Funktionsschichten bestimmt.

4.4.1 Sol-Charakterisierung

4.4.1.1 Partikelgrößenverteilung

Mithilfe des DLS-Verfahrens ermittelten Partikelgrößenverteilungen von reinem SiO₂-Sol als auch von den Ni, Co, Zr und Ti dotierten SiO₂-Solen sind in Abbildung 58 dargestellt. Alle Verteilungen besitzen eine schmale, monomodale Form zwischen 3 und 25 nm. Die durchschnittlichen Partikelgrößen aller Solen liegen bei 8-11,5 nm und sind somit etwas größer als die standardmäßig hergestellten TiO₂/ZrO₂-Sole (vgl. Kapitel 4.3.1.1).

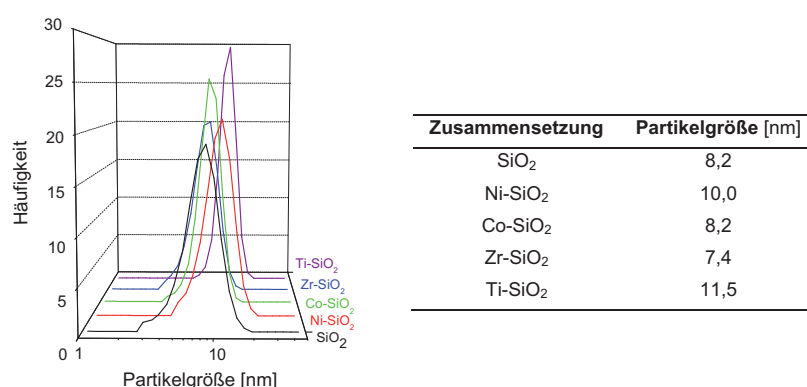
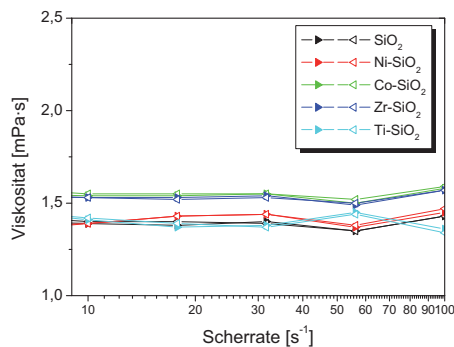


Abbildung 58: Die schmalen, monomodalen Partikelgrößenverteilungen der reinen und mit Ni, Co, Zr und Ti dotierten SiO₂-Sole besitzen eine durchschnittliche Partikelgröße von 8-11,5 nm.

4.4.1.2 Rheologie

Die ermittelten dynamischen Viskositäten des reinen und der Ni, Co, Zr und Ti dotierten SiO_2 -Sole sind in Abbildung 59 dargestellt. Die Verläufe zeigen ein scherratenunabhängiges Verhalten und geben somit die Eigenschaften eines Newtonsches Mediums wieder. Die Viskositätswerte befinden sich in einem Bereich zwischen 1,38 und 1,55 mPa·s und liegen damit unterhalb der Werte der $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ -Sole (2,26-2,61 mPa·s).



Zusammensetzung	Dynamische Viskosität [mPa·s]
SiO_2	1,39
Ni-SiO_2	1,38
Co-SiO_2	1,55
Zr-SiO_2	1,53
Ti-SiO_2	1,43

Abbildung 59: Die dynamischen Viskositäten des reinen und der Ni, Co, Zr und Ti dotierten SiO_2 -Sole liegen in einem engen Bereich zwischen 1,38 und 1,53 mPa·s.

4.4.2 Xerogel/Pulver-Charakterisierung

Zur Untersuchung der undotierten und dotierten SiO_2 -Xerogele wurden die Sole unter Umgebungsbedingungen getrocknet. Für die Pulvercharakterisierung wurden sie weiterhin unter Luft bei 400 und 800 °C für 2 h mit einer Aufheiz- und Abkühlrate von 1 K/min bzw. 1,5 K/min (bei $T_{\text{Kalz}} = 800$ °C) wärmebehandelt. Die hergestellten SiO_2 -basierten Xerogele und Pulver (500 °C) sind in Abbildung 60 zu sehen



Abbildung 60: SiO_2 -basierte Membranmaterialien (Reihenfolge von links nach rechts: SiO_2 , NiO-SiO_2 , $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$, $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$, $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$) als (a) Xerogele und (b) bei 500 °C kalzinierte Pulver.

Das reine SiO_2 -Sol trocknet in Form von glasartigen, transparenten Xerogel-Stückchen und behält diese Gestalt auch nach der Kalzinierung. NiO-SiO_2 trocknet hingegen transluzent mit einer typisch für Ni grünen Färbung, welche nach der Kalzinierung in eine gräuliche übergeht. $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ weist im Xerogel-Zustand eine dunkel-violette Färbung auf und ist ebenfalls transluzent. Nach der Wärmebehandlung besitzt dieses Pulver eine schwarze Farbe. Sowohl ZrO_2 - als auch $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ sind als Xerogele transluzent mit einem bernsteinfarbenen Schimmer und werden durch die Kalzinierung vollständig schwarz.

4.4.2.1 Thermische Analyse

Zur Ermittlung der thermischen Eigenschaften der undotierten und dotierten SiO_2 -Materialien wurden thermische Analysen durchgeführt. Die Xerogele wurden vor der Messung bei $120\text{ }^\circ\text{C}$ ausgeheizt, um gleiche Voraussetzung im Bezug auf den Masseverlust zu schaffen. Das Ergebnis der thermischen Analyse an den SiO_2 -basierten Xerogelen ist als DTA/TG-Kurven in Abbildung 61 dargestellt.

Die Energieumsätze von Ni, Co, Zr und Ti dotiertem SiO_2 in Abbildung 61a entsprechen ungefähr denen von reinem SiO_2 . Sie weisen keine Auffälligkeiten auf und entsprechen dem Verlauf der DTA-Kurven von SiO_2 -basierten Xerogelen anderer Literaturstellen [169]. Auch hier sei angemerkt, dass aufgrund der langsamen Aufheizrate von 1 K/min Signale verzerren und ggf. Phasenumwandlungen nicht oder ungenau identifiziert werden können. Reines SiO_2 , NiO- und $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ zeigen ab $500\text{ }^\circ\text{C}$ keine exothermen Reaktionen mehr, wohingegen bei ZrO_2 - und $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ solche anhand der DTA-Kurven bis ca. $800\text{ }^\circ\text{C}$ zu beobachten sind.

Die Masseverlust-Kurven von reinem SiO_2 , $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ und $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ in Abbildung 61b zeigen untereinander ähnliches Verhalten. Sie verlieren bis $500/550\text{ }^\circ\text{C}$ stetig an Masse und weisen einen Gesamtverlust von insgesamt ca. $10\text{ }\%$ auf. Dagegen zeigen die NiO- und $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ -Xerogele deutliche Masseabnahmen von insgesamt 24 bis $27\text{ }\%$. Dies ist auf die Zersetzung der Nitrate, die bei der Sol-Synthese als Ni(II)- und $\text{Co(II)Nitrat-Hexahydrate}$ verwendet wurden, zurückzuführen.

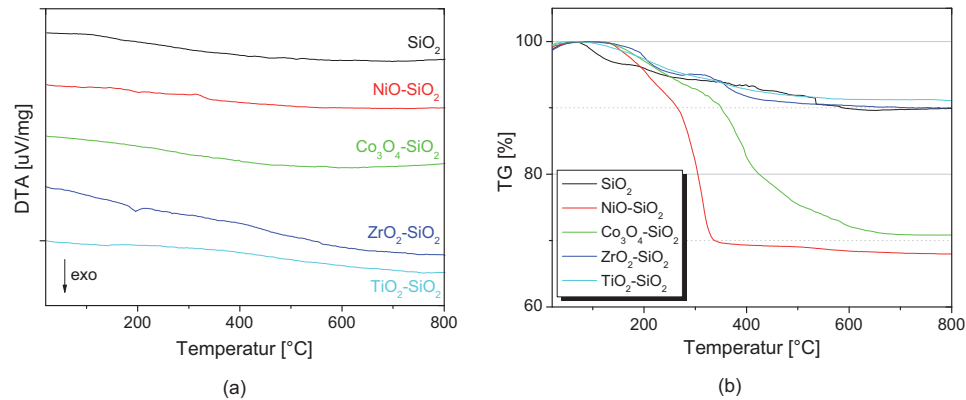


Abbildung 61: Thermische Analyse an SiO₂-basierten Xerogelen: (a) DTA-Kurven und (b) TG-Kurven.

4.4.2.2 Helium-Pyknometrie

Die Bestimmung der Dichte ist zur Berechnung der Porositäten der undotierten und der Ni, Co, Zr und Ti dotierten SiO₂-Pulver erforderlich. Die ermittelten Dichtewerte sind in Abbildung 62 dargestellt und besitzen die Reihenfolge TiO₂-SiO₂ < ZrO₂-SiO₂ < SiO₂ < NiO-SiO₂ < Co₃O₄-SiO₂ von 2,0-2,73 g·cm⁻³. Literaturwerte von amorphem, glasartigem SiO₂ liegen zum Vergleich bei 2,20 g·cm⁻³ und von kristallinem (strukturabhängigem) SiO₂ bei 2,26-2,65 g·cm⁻³ [168].

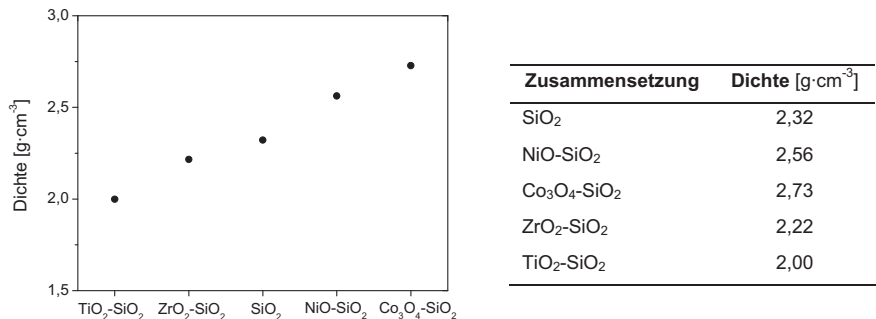


Abbildung 62: Dichtewerte von undotiertem und Ni, Co, Zr und Ti dotiertem SiO₂-Pulver (500 °C).

4.4.2.3 N₂, 77 K-Physisorptionsmessungen

Die Ergebnisse von Physisorptionsmessungen bieten aufschlussreiche Informationen über die Poreneigenschaften von Feststoffen. In Abbildung 63 sind die ermittelten Isothermen der N₂, 77 K-Physisorptionsmessungen der SiO₂-basierten Sol-Gel-Pulver (500 °C) dargestellt.

Anhand der Isothermen von SiO₂, ZrO₂-SiO₂ und TiO₂-SiO₂ in Abbildung 63a, d-e ist ersichtlich, dass von diesen Proben unterhalb von $p/p_0 = 0,8$ kein Gas adsorbiert wurde. Wiederholungs-

messungen zur Ausschließung von apparativen Fehlern bestätigten das Ergebnis. Damit ergeben sich keine ermittelbaren Porenvolumina bzw. Porositäten (vgl. Tabelle 20). Das Ergebnis kann so gedeutet werden, dass entweder die Sol-Gel-Pulver porenfrei sind bzw. keine offenen Poren besitzen oder die Poren so klein sind, dass das N_2 nicht infiltrieren kann. Aus der Literatur ist bekannt, dass SiO_2 -Membranen typischerweise derart kleine Poren aufweisen, dass bei Durchflussmessungen größere Gasmoleküle wie CO_2 und N_2 zurückgehalten werden. Die Einzelgasmessungen an Membranen mit undotierten SiO_2 -Funktionsschichten in Kapitel 4.4.3.2 bestätigen dies und zeigen, dass He sowie H_2 permeieren, dagegen CO_2 und N_2 zurückgehalten werden. Dieser Befund untermauert, dass reines SiO_2 zwar Poren aufweist, die jedoch für das N_2 nicht zugänglich sind. Einzelgasmessungen an Membranen mit TiO_2 - SiO_2 - bzw. ZrO_2 - SiO_2 -Funktionsschichten zeigen darüber hinaus weder CO_2 - noch N_2 -Permeation noch vergleichbar hohe He- bzw. H_2 -Permeationen (vgl. Kapitel 4.4.3.2). Diese niedrigen Permeationswerte lassen darauf schließen, dass die Poren noch kleiner sind, so dass zusätzlich weder He noch H_2 permeieren kann. Von vergleichbar niedrigen oder fehlenden Adsorptionsvolumina bei jeweils 20-30 Mol-% dotierten TiO_2 - SiO_2 und ZrO_2 - SiO_2 berichtet de Lange [107, 169]. Allerdings wurden in seiner Arbeit an diesen Zusammensetzungen auch höhere Porenvolumina gezeigt, die offensichtlich mit längeren Trocknungszeiten der Xerogele von mehreren Tagen und dem verwendeten Lösungsmittel korrelieren.

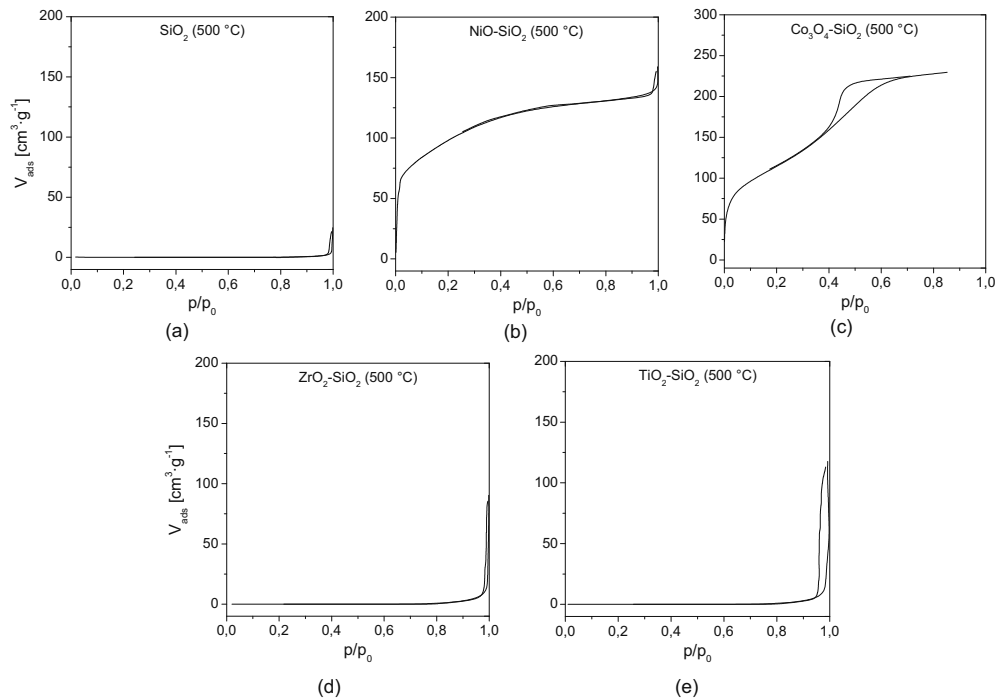


Abbildung 63: Isothermen der N_2 , 77 K-Physisorptionsmessungen der SiO_2 -basierten Sol-Gel-Pulver (500 °C): (a) SiO_2 , (b) $NiO-SiO_2$, (c) $Co_3O_4-SiO_2$, (d) ZrO_2-SiO_2 , (e) TiO_2-SiO_2 .

Das NiO-SiO₂-Pulver weist nach Abbildung 63b eine Sorptionsisotherme des Typs I für mikroporöse Stoffe auf. Dagegen besitzt die Isotherme des Co₃O₄-SiO₂-Pulvers einen Verlauf des Typs IV für mesoporöse Feststoffe, wobei vielmehr analog zum NiO-SiO₂-Pulver ein Verlauf des Typs I erwartet wird. Im Vergleich zum SiO₂-Pulver weisen diese beiden Pulver hohe adsorbierte Gasvolumina auf. Die ermittelten Größen wie das totale Porenvolumen V_P , die spezifische Oberfläche S_{BET} sowie die Porosität ε für das NiO-SiO₂- und Co₃O₄-SiO₂-Pulver sind in Tabelle 20 zusammengefasst. Obwohl das Co₃O₄-SiO₂-Pulver bei dieser Untersuchung mesoporöse Eigenschaften aufzeigt, wird bei Einzelgasmessungen in Kapitel 4.4.3.2 ein aktivierter Gasphasentransport sowie ein Molekularsiebeffekt beobachtet. Dieses Verhalten ist in der Regel bei mesoporösen Schichten nicht möglich und deutet vielmehr auf mikroporöse Eigenschaften hin.

Tabelle 20: Zusammenfassung der Poreneigenschaften von SiO₂-basierten Sol-Gel-Pulvern (500 °C).

	T_{Kalz} [°C]	Isothermen-Typ	V_P [cm ³ ·g ⁻¹] (Gurvich)	S_{BET} [m ² ·g ⁻¹]	ε [%]
SiO ₂	500	-	-	-	-
NiO-SiO ₂	500	Typ I	0,21	334,4	35
Co ₃ O ₄ -SiO ₂	500	Typ IV	0,32	417,6	46
ZrO ₂ -SiO ₂	500	-	-	-	-
TiO ₂ -SiO ₂	500	-	-	-	-

4.4.2.4 Röntgendiffraktometrie

Die Durchführung von Röntgenbeugungsuntersuchungen ist für die Kenntnis über den Phasenbestand und mögliche Phasenumwandlungen von großer Bedeutung. Die in dieser Arbeit untersuchten undotierten und dotierten SiO₂-Materialien wurden sowohl bei 500 als auch bei 800 °C wärmebehandelt. Die Erhöhung der Kalzinierungstemperatur auf 800 °C wurde zur Steigerung der Stabilität unternommen. Die resultierenden XRD-Ergebnisse der SiO₂-basierten Pulver sind in Abbildung 64 zusammengefasst.

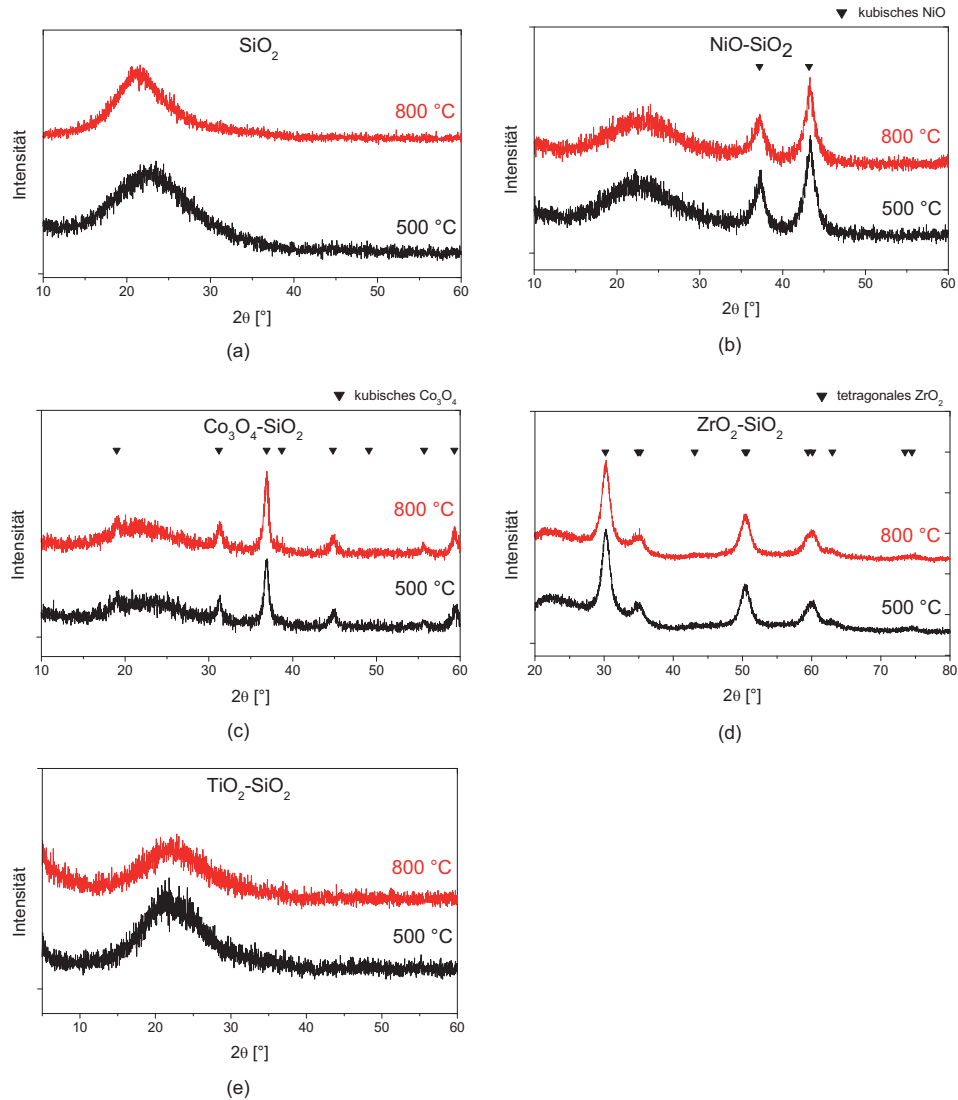


Abbildung 64: Röntgenbeugungsdiagramme von SiO_2 -basierten Sol-Gel-Pulvern (500 und 800 °C): (a) SiO_2 , (b) NiO-SiO_2 , (c) $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$, (d) $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ und (e) $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$.

SiO_2 : Das Röntgenbeugungsdiagramm von SiO_2 bei 500 °C zeigt in Abbildung 64a keine Intensitäten, die auf eine Kristallisation schließen lassen. Deutlich ist jedoch die Intensitätserhebung zwischen $2\theta = 15\text{-}30^\circ$ zu sehen, die typisch für amorphe Materialien ist. Erwartungsgemäß liegt demnach das SiO_2 in einem röntgenamorphen Zustand vor.

Durch die Erhöhung der Kalzinierungstemperatur auf 800 °C kommt es zu keiner röntgenographischen Änderung, so dass das SiO₂ in der röntgenamorphen Phase bleibt.

NiO-SiO₂: Im Fall des bei 500 °C kalzierten NiO-SiO₂-Sol-Gel-Pulvers ist anhand des Beugungsdiagramms in Abbildung 64b zu erkennen, dass das zugegebene Ni in einer kubischen NiO-ähnlichen Struktur kristallisiert ist. Zusätzlich belegt die Intensitätserhebung zwischen $2\theta = 15\text{-}30^\circ$ das Bestehen von röntgenamorphem SiO₂. Beide Phasen scheinen nebeneinander zu bestehen, da weder eine Intensitätsverschiebung des NiO auf einen Einbau des Si in das NiO noch eine Mischphase beobachtet werden kann.

Bis zur Kristallisationstemperatur von 800 °C weist das Material keine röntgenographische Änderung auf.

Co₃O₄-SiO₂: Anhand des Beugungsdiagramms des bei 500 °C kalzierten Co₃O₄-SiO₂-Sol-Gel-Pulvers in Abbildung 64c sind zum einen das Beugungsmuster für das kubische Co₃O₄-Gitter und zum anderen die Intensitätserhebung bei $2\theta = 15\text{-}30^\circ$ zu identifizieren. Eine Mischphase bzw. eine Verschiebung der Peaks konnte nicht festgestellt werden.

Eine Phasenänderung konnte bei der Temperaturerhöhung auf 800 °C nicht detektiert werden.

ZrO₂-SiO₂: In Abbildung 64d ist das Beugungsdiagramm des ZrO₂-SiO₂-Sol-Gel-Pulvers (500 °C) dargestellt, in dem die kristalline Oxidstruktur (tetragonales ZrO₂) des zugegebenen Zr und die Intensitätserhebung der SiO₂-Phase bei $2\theta = 15\text{-}30^\circ$ zu erkennen sind.

Eine Phasenänderung konnte bei einer Kalzinierungstemperatur von 800 °C nicht festgestellt werden.

TiO₂-SiO₂: Im Gegensatz zu den anderen dotierten SiO₂-Zusammensetzungen weist das bei 500 °C kalzierte TiO₂-SiO₂ keine kristalline Phase auf. Das entsprechende Röntgenbeugungsdiagramm in Abbildung 64e zeigt lediglich die Intensitätserhebung zwischen $2\theta = 15\text{-}30^\circ$, das dem röntgenamorphen SiO₂ zuzuordnen ist.

Selbst bei der Temperaturerhöhung auf 800 °C kommt es zu keiner kristallographischen Änderung; die röntgenamorphe Phase bleibt bestehen.

4.4.2.5 Transmissionselektronenmikroskopie

Zur Untersuchung der SiO₂-basierten Sol-Gel-Pulver wurden die Sole getrocknet und bei 500 °C für 2 h kalziniert. Im Vordergrund der TEM-Messungen standen die Beobachtung der

Phasenzustände der dotierten SiO_2 -Pulver (zur Überprüfung der XRD-Ergebnisse) sowie die Ermittlung der Verteilungsart der Dotanden im SiO_2 -Netzwerk. Ausgewählte Bereiche der Sol-Gel-Pulver wurden zur Elementidentifikation mittels EDX identifiziert.

NiO-SiO₂: Die in Abbildung 65a dargestellte Hellfeld-TEM-Aufnahme des NiO-SiO₂-Sol-Gel-Pulvers zeigt zunächst Agglomerate. Bei höherer Vergrößerung sind in Abbildung 65b dunkle, ca. 5-10 nm große Teilchen zu sehen, die in einer hellen Matrix eingebettet sind. Die EDX-Untersuchung ergab, dass es sich um NiO-Partikel handelt, die in dem SiO₂-Netzwerk eingelagert sind. Wie in der TEM-Übersichtsaufnahme zu erkennen ist, liegen die Teilchen in den Agglomeraten verteilt vor. Die Beobachtung des NiO stimmt mit dem Beugungsdiagramm der XRD-Untersuchung an NiO-SiO₂ (500 °C) überein, bei der kristallines NiO sowie röntgenamorphes SiO₂ identifiziert werden konnte (vgl. Abbildung 64b).

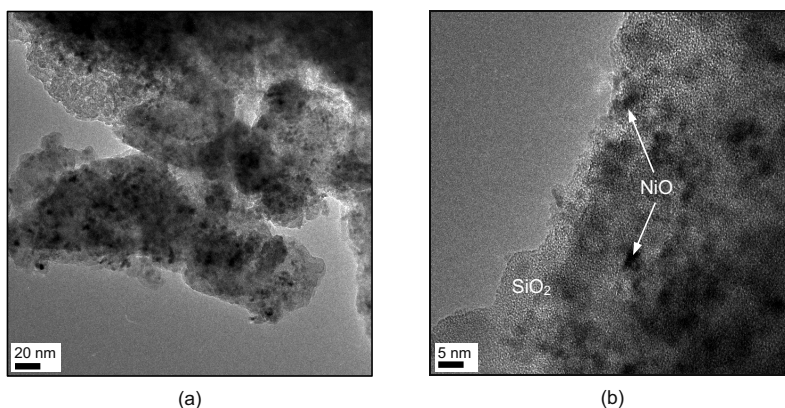


Abbildung 65: Hellfeld-TEM-Aufnahmen des NiO-SiO₂-Sol-Gel-Pulvers (500°C): (a) Übersicht über Partikelagglomerationen, (b) eingebettete NiO-Partikel in der SiO₂-Matrix.

Co₃O₄-SiO₂: In der Hellfeld-TEM-Übersichtsaufnahme in Abbildung 66a sind die Pulveragglomerate des Co₃O₄-SiO₂-Sol-Gel-Pulvers zu erkennen. Bei höherer Vergrößerung konnte ein kristallines Co₃O₄-Agglomerat beobachtet werden, das in Abbildung 66b dargestellt ist. Die Netzebenen der ca. 30-50 nm großen Kristallitanhäufung sind in der Abbildung angedeutet. Dies untermauert den Befund der Röntgendiffraktometrie von bei 500 °C kalzinierem Co₃O₄-SiO₂-Pulver, bei dem kristallines Co₃O₄ neben röntgenamorphem SiO₂ identifiziert wurde (vgl. Abbildung 64c). Eine klare, gleichmäßige Verteilung der Co₃O₄-Teilchen konnte nicht festgestellt werden.

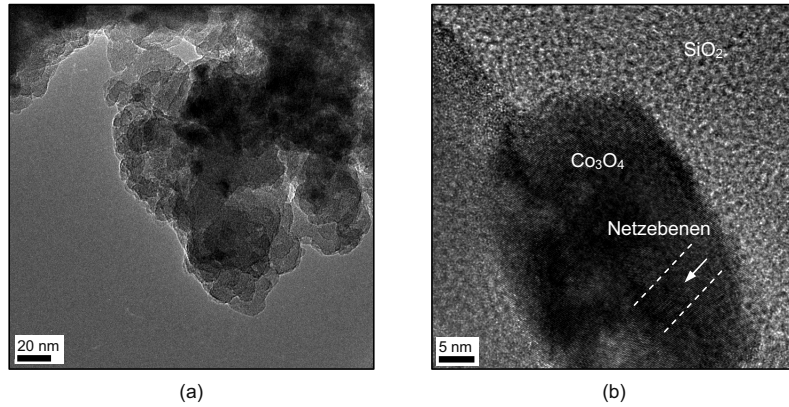


Abbildung 66: Hellfeld-TEM-Aufnahmen des Co_3O_4 - SiO_2 -Sol-Gel-Puvers (500 °C): (a) Übersicht über Partikelagglomerationen, (b) ein ca. 30-50 nm großes Co_3O_4 -Agglomerat in der SiO_2 -Matrix.

ZrO_2 - SiO_2 : Anhand der Hellfeld-TEM-Übersichtsaufnahme des ZrO_2 - SiO_2 -Pulvers in Abbildung 67a sind sowohl Partikelagglomerationen als auch zahlreiche, fein verteilte, dunkle Flecken erkennbar. Diese Stellen erweisen sich in der HRTEM-Aufnahme in Abbildung 67b als 5-10 nm große ZrO_2 -Kristallite, die in der SiO_2 -Matrix eingelagert sind. In dieser Vergrößerung sind deutlich die Netzebenen sichtbar. Diese Zusammensetzung aus röntgenamorphem SiO_2 und kristallinem ZrO_2 wurde auch mithilfe von XRD-Untersuchungen (vgl. Abbildung 64d) abgeleitet und bestätigt den hier ermittelten Befund.

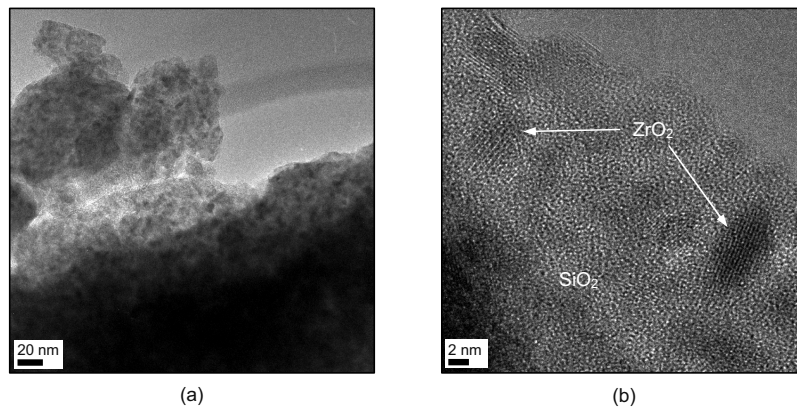


Abbildung 67: Hellfeld-TEM-Aufnahmen des ZrO_2 - SiO_2 -Sol-Gel-Puvers (500 °C): (a) Übersicht über Partikelagglomerationen, (b) 5-10 nm große ZrO_2 -Kristallite in der amorphen SiO_2 -Matrix.

TiO_2 - SiO_2 : In den Hellfeld-TEM-Aufnahmen des TiO_2 - SiO_2 -Sol-Gel-Pulvers in Abbildung 68a-b sind bei verschiedenen Vergrößerungen dunkle Stellen in der Matrix zu erkennen. Jedoch

konnten diese nicht als reine TiO_2 -Partikel identifiziert werden, da mittels EDX stets Ti und Si detektiert wurde. Weiterhin konnten keine Netzebenen beobachtet werden, die auf kristallines TiO_2 deuten. Höchstwahrscheinlich wurde das Ti in die SiO_2 -Matrix eingebaut, was durch die fehlenden Reflexe für kristallines TiO_2 im Röntgenbeugungsspektrum (vgl. Abbildung 64e) untermauert würde.

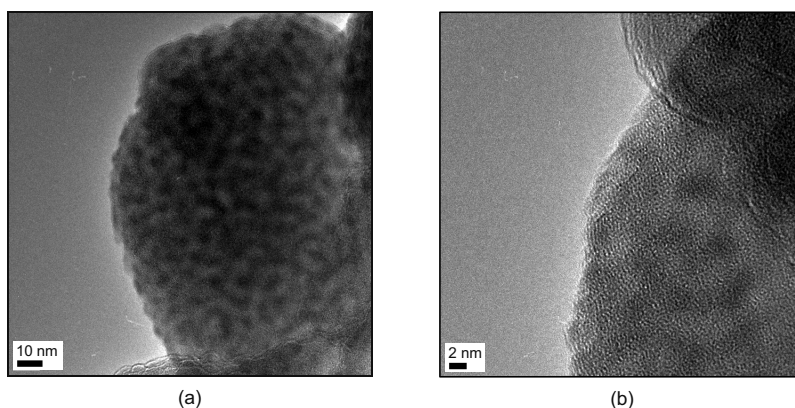


Abbildung 68: Hellfeld-TEM-Aufnahmen des TiO_2 - SiO_2 -Sol-Gel-Puvers (500 °C): (a) Übersichtsbild und (b) HRTEM-Aufnahme des TiO_2 - SiO_2 ; es konnten keine TiO_2 -Kristallite beobachtet werden.

4.4.3 Membran-Charakterisierung

Zur Untersuchung der SiO_2 -basierten Gastrennmembranen wurden die entsprechenden Sole auf den keramischen Substrateinheiten bestehend aus $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Substrat und Al_2O_3 -Zwischenschicht über das horizontale Tauchbeschichtungsverfahren aufgetragen.

Für die erste Untersuchung wurden die Membranen (standardmäßig) bei 500 °C für 3 h mit einer Aufheiz- und Abkühlrate von 1 K/min kalziniert. Die Wärmebehandlung für die zweite Untersuchung umfasste die Heizung bei 800 °C für 3 h mit einer Aufheiz- und Abkühlrate von 1,5 K/min und diente der Stabilitätssteigerung. Um bei der erhöhten Kalzinierungstemperatur keinen negativen Einfluss der Zwischenschicht zu erhalten, wurde die Zwischenschicht zur Phasenstabilisierung mit 6 Mol-% Lanthan dotiert und ebenfalls bei 800 °C geheizt. Die Schichtqualität der abgeschiedenen Funktionsschicht sowie ihre Mikrostruktur wurden mithilfe von REM und TEM untersucht. Die Leistungsdaten der SiO_2 -basierten Gastrennmembranen wurden mittels Einzelgasmessungen bestimmt.

Sowohl das reine als auch die dotierten SiO_2 -Sole ließen sich unkompliziert auf die $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Zwischenschichten auftragen. Während der Trocknungsphase zeigten die abgeschiedenen Filme keine Rissempfindlichkeit. Nach der Kalzinierung wiesen die SiO_2 -basierten Funktionsschichten eine glänzende, rissfreie Oberfläche auf. Die reine SiO_2 sowie die Zr- und Ti-dotierten SiO_2 -

Schichten zeigten keine Schichtfärbung, wohingegen die NiO-SiO_2 -Schicht einen grünlichen und die $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ -Schicht einen violetten Schimmer besaßen (vgl. Abbildung 69).

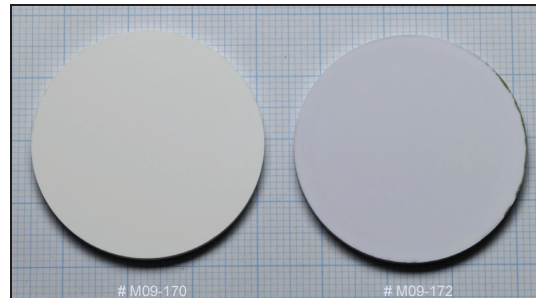


Abbildung 69: Tauchbeschichtete Gastrennmembranen mit Funktionsschichten aus NiO-SiO_2 (links) und $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ (rechts).

Der Effekt der SiO_2 -Stabilisierung durch die Zugabe von Ni, Co, Zr und Ti ist anhand der Wasserbenetzung auf den Membranschichten in Abbildung 70 anschaulich zu erkennen. Auf der Oberfläche einer in Abbildung 70a gezeigten hydrophilen, undotierten SiO_2 -Membranschicht benetzt ein Wassertropfen nahezu vollständig, wohingegen die NiO-SiO_2 -, $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ -, $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ - und $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ -Membranschichten in Abbildung 70b-e den Wassertropfen lediglich partiell benetzen lassen. Anhand dieses einfachen Versuchs erhält man einen ersten Eindruck über den hydrophobisierenden Effekt der Dotierung.

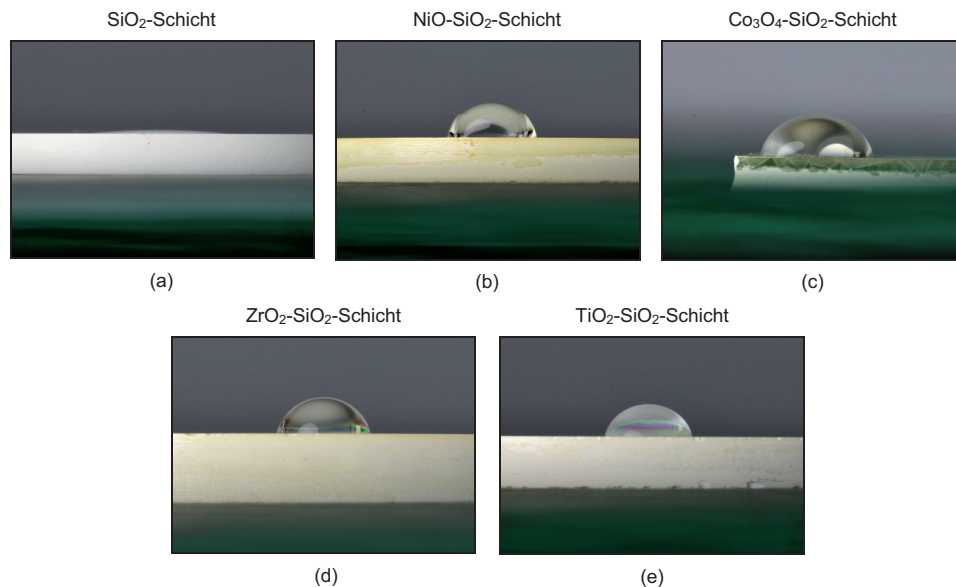


Abbildung 70: Benetzungsuntersuchung mit deionisiertem Wasser auf SiO_2 -basierten Membranen.

4.4.3.1 Schichteigenschaften und Mikrostruktur (REM/TEM)

SiO₂

REM ($T_{\text{Kalz}} = 500\text{ °C}$)

Die REM-Oberflächen-Aufnahmen der bei 500 °C kalzinierten SiO₂-Funktionsschicht zeigen in Abbildung 71a-b bei niedriger Vergrößerung eine homogene Oberfläche, die weder Risse/Defekte noch Beschichtungsfehler aufweist. Bei höherer Vergrößerung in Abbildung 71c-d sind auf der Oberfläche ebenfalls keine Mikrorisse zu erkennen. Jedoch können partiell runde, kraterförmige Vertiefungen, die einen Durchmesser von ca. 150 nm besitzen, beobachtet werden. Diese Vertiefungen befinden sich ausschließlich in der zweiten Funktionsschicht, da durch sie hindurch keine freiliegenden γ -Al₂O₃-Partikel der Zwischenschicht, sondern nur die Oberfläche der ersten Schicht ausgemacht werden können. Weiterhin sind keine Risse oder Abplatzungen an den Mulden zu sehen, die eine Beschädigung der Funktionsschicht aufzeigen. Des Weiteren haben Einzelgasmessungen an dieser Membran die Funktionstüchtigkeit bewiesen (vgl. Kapitel 4.4.3.2), so dass insgesamt angenommen werden kann, dass diese Vertiefungen die Qualität zumindest der ersten Funktionsschicht nicht beeinflussen. Die REM-Bruchflächen-Aufnahme der SiO₂-Membran in Abbildung 71e zeigt auf der γ -Al₂O₃-Zwischenschicht eine homogen aufgetragene, flächendeckende SiO₂-Schicht. Anhand der Detail-Aufnahme in Abbildung 71f sind weiterhin keine Risse oder Defekte an der SiO₂-Schicht zu erkennen. Die Schicht besitzt eine Dicke von 100-150 nm und bestätigt dadurch sowohl die Rissunempfindlichkeit als auch die gute Abscheidbarkeit des SiO₂-Sols ohne die Verwendung von Trocknungshilfsmitteln.

REM ($T_{\text{Kalz}} = 800\text{ °C}$)

Die dargestellte Oberfläche der SiO₂-Funktionsschicht weist keine Defekte oder Risse bei den verschiedenen Vergrößerungen in Abbildung 72a-d auf. Es konnten im Vergleich zur bei 500 °C kalzinierten SiO₂-Schicht keine runden Mulden festgestellt werden. Dagegen können bei höchster Vergrößerung in Abbildung 72d kleine, weiße Punkte beobachtet werden. Diese sind vermutlich kleine Staubpartikelchen. Die REM-Aufnahme der Bruchfläche zeigt in Abbildung 72e eine gleichmäßig, auf der Zwischenschicht abgeschiedene SiO₂-Schicht. Die Dicke der Schicht beträgt anhand Abbildung 72e ca. 100 nm.

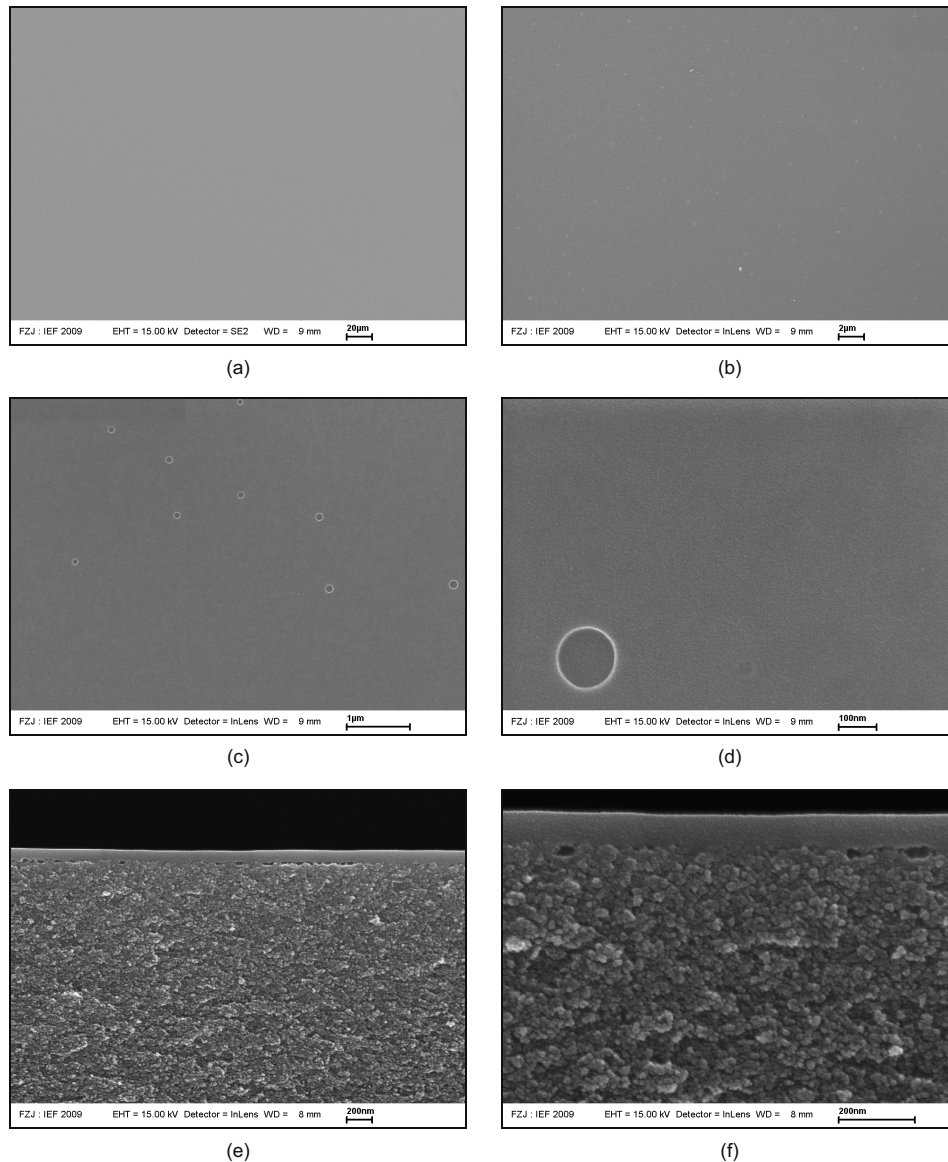


Abbildung 71: REM-Aufnahmen einer Gasseparationsmembran mit mikroporöser SiO₂-Funktionsschicht (500 °C) auf der mesoporösen γ -Al₂O₃-Zwischenschicht: Oberfläche der SiO₂-Schicht bei verschiedenen Vergrößerungen in (a)-(d); Bruchfläche der Membran zeigt in (e) die homogen aufgetragene, ca. 100 nm dicke SiO₂-Funktionsschicht in einer Übersicht und in (f) im Detail.

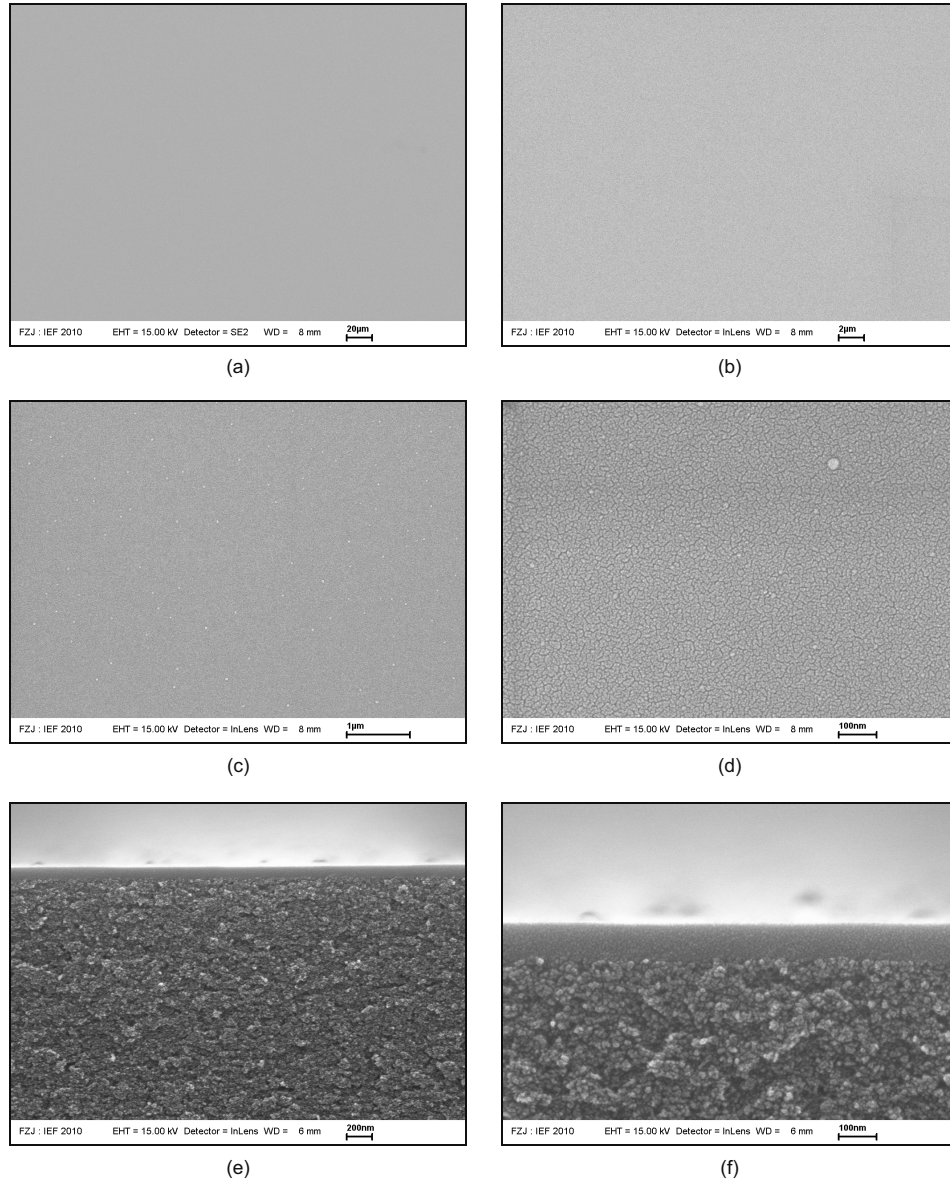


Abbildung 72: REM-Aufnahmen einer Gasseparationsmembran mit SiO₂-Funktionsschicht (**800 °C**) auf der γ -Al₂O₃-Zwischenschicht: Oberfläche der SiO₂-Schicht bei verschiedenen Vergrößerungen in (a)-(d); anhand der Bruchfläche der Membran ist in (e) die gleichmäßig abgeschiedene SiO₂-Funktionsschicht mit einer Dicke von ca. 100 nm in einer Übersicht und in (f) im Detail zu sehen.

NiO-SiO₂*REM/TEM* ($T_{\text{Kalz}} = 500\text{ °C}$)

Die Membranfläche der bei 500 °C kalzierten NiO-SiO₂-Membran weist in der REM-Aufnahme bei kleiner Vergrößerung in Abbildung 73a eine ebene, homogene Oberfläche ohne Makrorisse oder Defekte auf. Dagegen ist bei höherer Vergrößerung in Abbildung 73b bereits ansatzweise erkennbar, was in Abbildung 73c als eine Vielzahl an runden Formen aufgelöst werden kann. Sie besitzen einen Durchmesser von 100-200 nm und sind über die gesamte Membranoberfläche verteilt. Bei höchster Vergrößerung in Abbildung 73d ist die gleiche Gestalt wie diese der Vertiefungen im Fall der SiO₂-Membran zu beobachten.

Die Bruchfläche der Membran in Abbildung 73e zeigt die mesoporöse γ -Al₂O₃-Zwischenschicht mit der aufgetragenen mikroporösen NiO-SiO₂-Funktionsschicht. Anhand dieser Bruchfläche lassen sich die Formen, die auf der Oberfläche beobachtet worden sind, als Mulden identifizieren. Bei höchster Vergrößerung in Abbildung 73f ist erkennbar, dass sich diese Vertiefungen ausschließlich in der zweiten Funktionsschicht befinden, d.h. die Böden der Vertiefungen entsprechen der Oberfläche der ersten Schicht. Die erste Funktionsschicht besitzt diese Mulden nicht und bedeckt somit vollständig die Zwischenschicht. Auch über die REM-Oberflächenaufnahmen sind in den Tälern keine γ -Al₂O₃-Partikel der Zwischenschicht zu erkennen, so dass sie nicht als „durchgehende Löcher“ in der Funktionsschicht betrachtet werden können. Die vollständige Bedeckung der Funktionsschicht wird des Weiteren über die Funktionsfähigkeit der Membran gestützt (vgl. Kapitel 4.4.3.2). Bis auf diese Vertiefungen besitzt die NiO-SiO₂-Schicht weder Mikrorisse noch andere Defekte. Die Gesamtdicke der Schicht beträgt schätzungsweise 70-100 nm, an den Vertiefungen entsprechend die Hälfte. Die Vertiefungen sind in Form und Größe die gleichen, die auch bei der SiO₂-Membran entdeckt worden sind.

Anhand von SE-REM-Aufnahmen konnten im Materialkontrast keine Bereiche von NiO gesichtet werden, die darauf schließen lassen, dass eine separate NiO-Phase neben der SiO₂-Matrix vorliegt.

Auf dem TEM-Übersichtsbild in Abbildung 74a ist eine ca. 50 nm dicke NiO-SiO₂-Funktionsschicht auf der γ -Al₂O₃-Zwischenschicht zu erkennen. Der Kontrast zwischen oberer und unterer Hälfte der Funktionsschicht rührt von der Zweifachbeschichtung her. Auf der HRTEM-Aufnahme in Abbildung 74b ist beispielhaft die Mikrostruktur des NiO-SiO₂ dargestellt, in der jedoch insgesamt weder Kristallite noch Anzeichen von Netzebenen gesichtet werden konnten. Die EDX-Analyse bestätigt allerdings das Vorhandensein von Ni in der Schicht. Der Befund über fehlende Anzeichen von NiO-Bereichen stimmt mit dem von der REM-Untersuchung überein. Dabei muss angemerkt werden, dass aufgrund der limitierten Auflösung bei REM-Aufnahmen solche Teilchen nicht unbedingt beobachtet werden müssen. Das Ergebnis der Elektronenbeugung bestätigt die amorphe Phase des NiO-SiO₂; das in Abbildung 74c

dargestellte EDP entspricht dem für $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ charakteristischen Muster, das aufgrund des großen Elektronenbeschussbereichs ebenso eingeschlossen wurde.

Die anhand der Schicht ermittelte amorphe Phase von NiO-SiO_2 steht im Widerspruch mit der Charakterisierung des NiO-SiO_2 in Pulverform. Die Ergebnisse der XRD- und TEM-Untersuchung zeigten sowohl kristallines NiO als auch amorphes SiO_2 . Die Ursache für die Unterschiede konnte bislang nicht geklärt werden. In Bezug auf die Schichtpräparation und die Messbedingungen ist es denkbar, dass die Probenlamelle zu dick bzw. die TEM-Beschleunigungsspannung zu gering war. Diese Parameter würden dazu führen, dass die Netzebenen nur schwach zu erkennen sind.

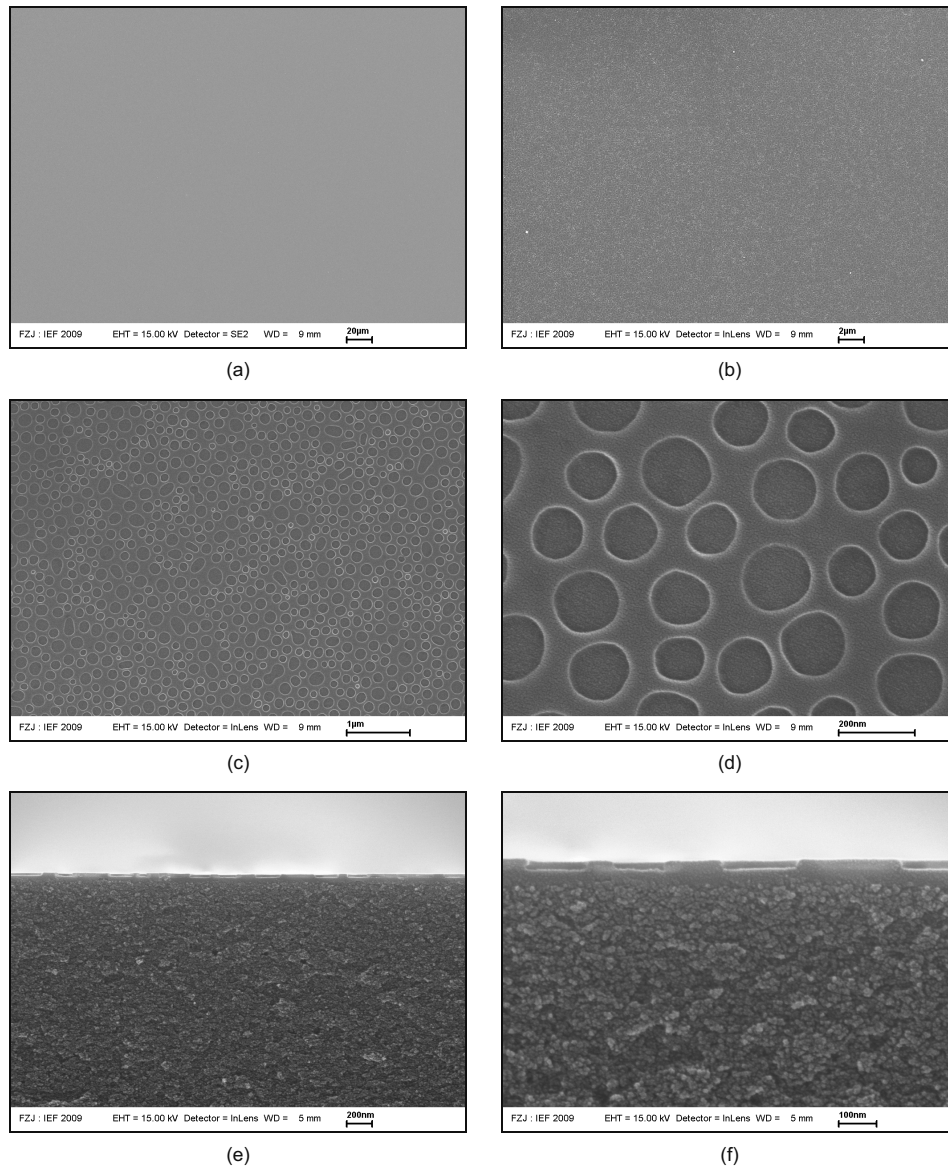


Abbildung 73: REM-Aufnahmen einer Gasseparationsmembran mit NiO-SiO₂-Funktionsschicht (**500 °C**) auf der mesoporösen γ -Al₂O₃-Zwischenschicht: ebene, riss- und defektfreie Oberfläche der NiO-SiO₂-Schicht bei niedriger Vergrößerung in (a)-(b); bei höherer Vergrößerung werden in (c)-(d) runde, über die gesamte Oberfläche verteilte Mulden sichtbar; die Membranbruchfläche zeigt in (e)-(f) die ca. 70-100 nm (an verdünnten Stellen 30-50 nm) dünne NiO-SiO₂-Funktionsschicht mit Mulden, die nur in der zweiten Schichtlage zu finden sind.

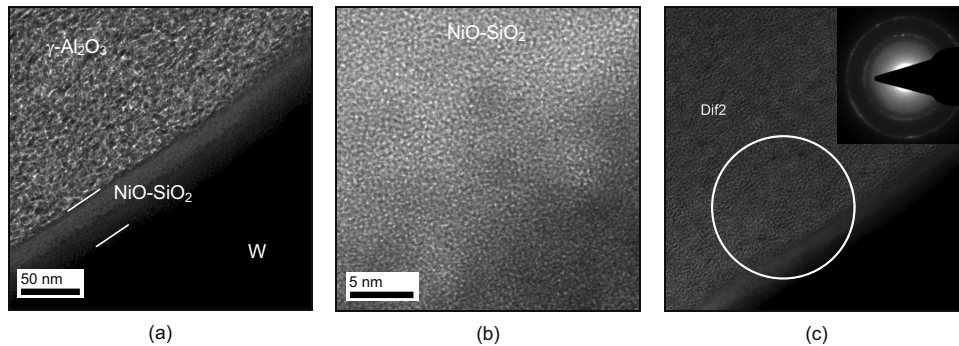


Abbildung 74: (a) Das TEM-Übersichtsbild zeigt die zweifach auf der $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Zwischenschicht tauchbeschichtete NiO-SiO_2 -Funktionsschicht (500 °C) mit einer Dicke von ca. 50 nm; (b) in der HRTEM-Aufnahme sind neben der amorphen Phase weder NiO -Kristallite noch Netzebenen festzustellen; (c) über das EDP kann ebenfalls keine kristalline Phase (außer $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) ermittelt werden.

REM ($T_{\text{Kalz}} = 800 \text{ °C}$)

Die Oberfläche der bei 800 °C kalzierten NiO-SiO_2 -Funktionsschicht weist bei niedriger Vergrößerung in Abbildung 75a-b keine (Sinter-)Risse oder andere Defekte auf. Bei höherer Vergrößerung sind dagegen die Rückstände der runden Mulden, die bei der 500 °C kalzierten Membran festgestellt worden waren, infolge der fortgeschrittenen Sinterung als schlitzförmige Löcher zu erkennen.

Die in Abbildung 75e-f dargestellte Funktionsschicht besitzt eine konstante Schichtdicke von ca. 100 nm und bedeckt vollständig die $6\text{La-Al}_2\text{O}_3$ -Zwischenschicht. Bei höchster Vergrößerung ist erkennbar, dass sich die „Löcher“ nur in oberflächennahen Bereichen befinden und somit auch in diesem Fall die Funktionsschicht nicht beeinträchtigen.

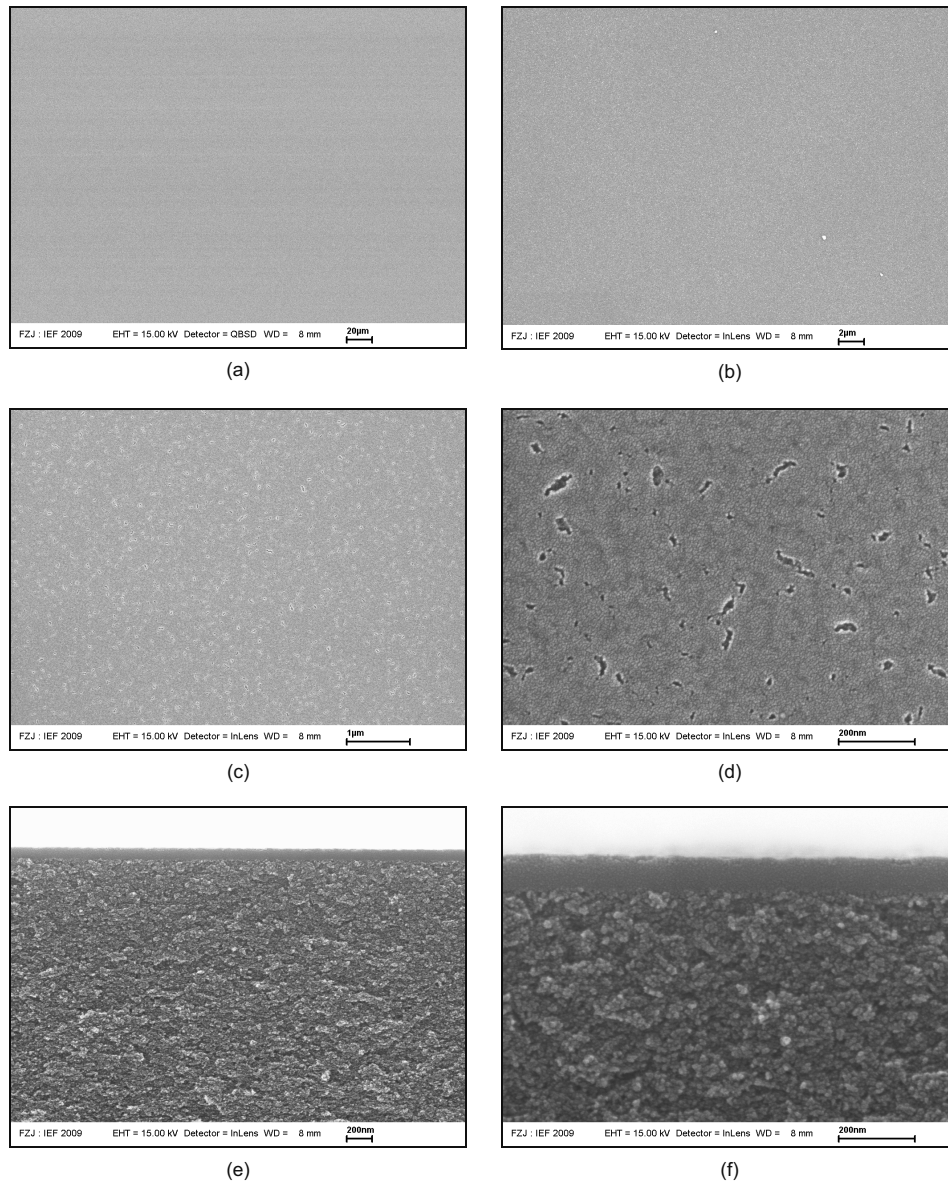


Abbildung 75: REM-Aufnahmen einer Gasseparationsmembran mit NiO-SiO₂-Funktionsschicht (**800 °C**) auf der mesoporösen 6La-Al₂O₃-Zwischenschicht: Die Oberflächenaufnahmen zeigen die rissfreie, homogene Schicht-Oberfläche bei verschiedenen Vergrößerungen in (a)-(b); bei höherer Vergrößerung sind in (c)-(d) die versinterten Vertiefungen erkennbar; die Membranbruchfläche in (e)-(f) zeigt die ca. 100 nm dicke NiO-SiO₂-Funktionsschicht.

Co₃O₄-SiO₂*REM/TEM* ($T_{\text{Kalz}} = 500\text{ °C}$)

Die REM-Aufnahmen der Oberfläche der Gasseparationsmembran mit Co₃O₄-SiO₂-Funktionsschicht zeigen wie im Fall der NiO-SiO₂-Schicht zunächst bei kleiner Vergrößerung eine gleichmäßige, riss- und defektfreie Oberfläche (vgl. Abbildung 77a-b). Bei höherer Vergrößerung in Abbildung 77c-d sind dagegen ebenfalls zahllose, über die Oberfläche verteilte Vertiefungen zu sehen, die jeweils einen Durchmesser von 100-200 nm besitzen. Anhand der REM-Aufnahmen der Bruchfläche in Abbildung 77e-f ist gut zu erkennen, dass sich die Mulden nur in der zweiten Schichtlage gebildet haben und stets an der Oberfläche der ersten Schicht enden. Dies bestätigen auch die Oberflächenaufnahmen, auf denen keine γ -Al₂O₃-Partikel durch die Vertiefungen hindurch zu erkennen sind und somit eine Perforation der Funktionsschicht ausschließen. Die Co-Dotierung besitzt offensichtlich den gleichen Einfluss auf die Schichteigenschaften wie die Ni-Dotierung. Dessen ungeachtet bedeckt die Co₃O₄-SiO₂-Funktionsschicht mit einer Schichtdicke von ca. 50 nm (erste Beschichtung) bzw. 80-90 nm (mit zweiter Beschichtung) komplett die Zwischenschicht.

In dem Hellfeld-TEM-Übersichtsbild in Abbildung 76a ist ein Ausschnitt einer 50-70 nm dicken Co₃O₄-SiO₂-Schicht auf der mesoporösen γ -Al₂O₃-Zwischenschicht dargestellt. Der doppelte Zyklus aus Tauchbeschichtung und Kalzinierung der Funktionsschicht ist am Schichtkontrast gut zu erkennen. Die Co₃O₄-SiO₂-Schicht weist in der HRTEM-Aufnahme in Abbildung 76b keine Netzebenen auf, die auf die Kristallisation des Co₃O₄ deutet. Auch das EDP in Abbildung 76c weist neben der Al₂O₃-Struktur kein Beugungsmuster von kristallinem Co₃O₄ auf.

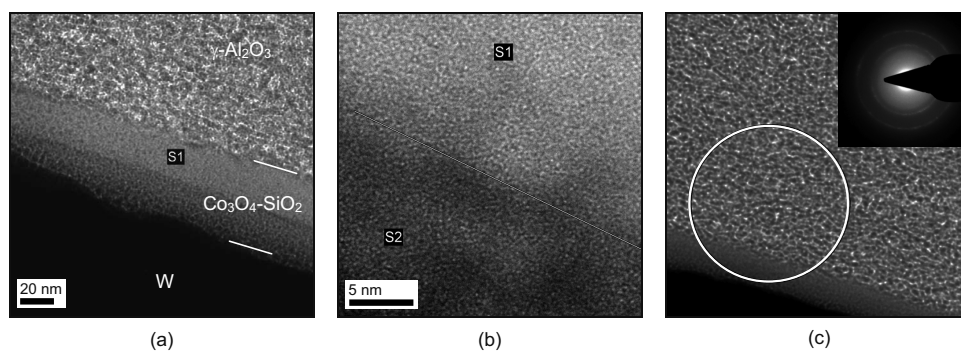


Abbildung 76: (a) TEM-Übersichtsbild der ca. 50-70 nm dicken Co₃O₄-SiO₂-Funktionsschicht (500 °C) auf der γ -Al₂O₃-Zwischenschicht; (b) HRTEM-Aufnahme der Co₃O₄-SiO₂-Schicht; (c) EDP der Co₃O₄-SiO₂-Funktionschicht mit γ -Al₂O₃-Zwischenschicht.

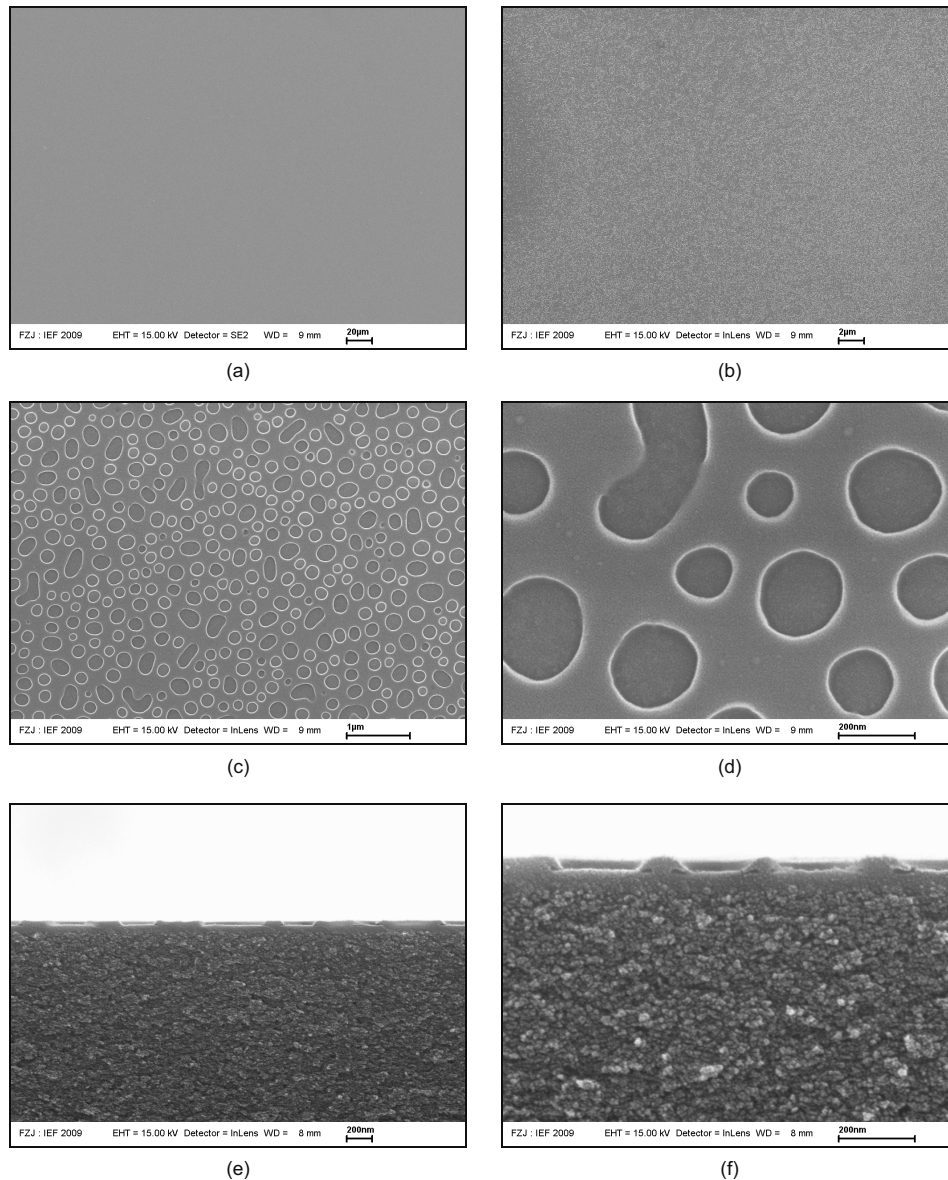


Abbildung 77: REM-Aufnahmen einer Gasseparationsmembran mit $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ -Funktionsschicht (**500 °C**) auf der mesoporösen $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Zwischenschicht: Gleichmäßige, defekt- und rissfreie Funktionsschicht-Oberfläche in (a)-(b); bei höherer Vergrößerung sind in (c)-(d) analog zur NiO-SiO_2 -Membran runde Strukturen auf der Oberfläche zu erkennen; die Bruchfläche der Membran zeigt in (e)-(f) eine ca. 90 nm (an verdünnten Stellen 50 nm) dünne $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ -Funktionsschicht mit runden Vertiefungen mit einem Durchmesser von 100-200 nm.

REM ($T_{\text{Kalz}} = 800\text{ °C}$)

Die REM-Aufnahmen der Oberfläche der bei 800 °C kalzinierten Co_3O_4 - SiO_2 -Funktionsschicht zeigen in Abbildung 78a-c bei niedriger bis mittlerer Vergrößerung eine riss- und defektfreie Fläche. Bei hoher Vergrößerung sind die versinterten Rückstände der Mulden als kleine, schlitzförmige Öffnungen zu erkennen. Weitere Mikrorisse oder Fehlstellen konnten nicht beobachtet werden.

Die Bruchfläche der Membran in Abbildung 78e zeigt die gleichmäßig aufgetragene, fehlerfreie Co_3O_4 - SiO_2 -Schicht. Bei höherer Vergrößerung kann die Schichtdicke mit ca. 100 nm bestimmt werden. Bei der Kalzinierungstemperatur von 800 °C versintern offensichtlich die Mulden nahezu vollständig, so dass diese in der Bruchfläche nicht mehr zu identifizieren sind.

 ZrO_2 - SiO_2 *REM/TEM* ($T_{\text{Kalz}} = 500\text{ °C}$)

Anhand der REM-Aufnahmen der bei 500 °C kalzinierten ZrO_2 - SiO_2 -Funktionsschicht weist die Oberfläche bei allen Vergrößerungen in Abbildung 79a-d keine makro- oder mikroskopischen Risse bzw. Defekte auf. Im Vergleich zu den Co_3O_4 - und NiO - SiO_2 -Schichten konnten keine Vertiefungen festgestellt werden. Die weißen Punkte auf der Oberfläche (vgl. Abbildung 79c-d) konnten nicht gedeutet werden, wobei von aufliegenden Fremdpartikeln bzw. Staub ausgegangen wird.

Die Bruchflächen-Aufnahmen der Membran zeigen, dass die ZrO_2 - SiO_2 -Funktionsschicht eine gleichmäßige Form mit einer konstanten Schichtdicke von ca. 75-100 nm besitzt (vgl. Abbildung 79e-f). In den Vergrößerungen konnten keine Risse oder defekte Stellen festgestellt werden, was die erfolgreiche Herstellung über die Sol-Gel-Tauchbeschichtung bestätigt.

In der TEM-Übersichtsaufnahme ist ein Ausschnitt einer ca. 50 nm dicken ZrO_2 - SiO_2 -Funktionsschicht dargestellt (vgl. Abbildung 80a). Anhand von HRTEM-Aufnahmen, wie bspw. in Abbildung 80b gezeigt, konnten keine Indizien für Kristallisation wie bspw. Netzebenen beobachtet werden. Da der minimale Untersuchungsbereich für EDP größer als die Schichtdicke ist und somit in die γ - Al_2O_3 -Zwischenschicht ragt, besitzt das Beugungsbild in Abbildung 80c die für kristallines Al_2O_3 typischen Beugungspunkte, jedoch nicht für kristallines ZrO_2 aus der Funktionsschicht.

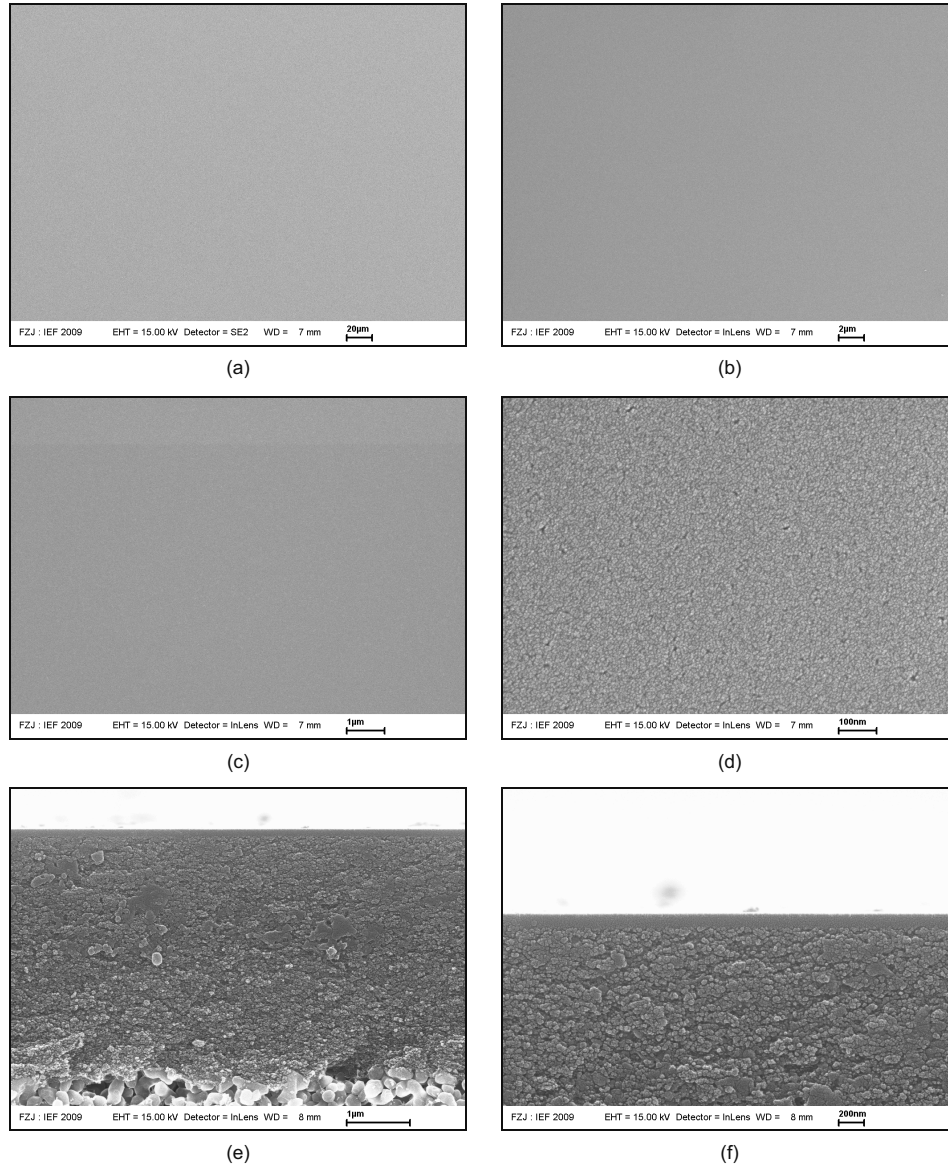


Abbildung 78: REM-Aufnahmen einer Gasseparationsmembran mit $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ -Funktionsschicht (**800 °C**) auf der mesoporösen $6\text{La-Al}_2\text{O}_3$ -Zwischenschicht: Gleichmäßig aufgetragene, defekt- und rissfreie Funktionsschicht-Oberfläche bei geringen Vergrößerungen in (a)-(c); bei hoher Vergrößerung in (d) sind die versinterten Mulden als schlitzförmige Öffnungen zu erkennen; die Bruchfläche der Membran zeigt in (e)-(f) eine homogen aufgetragene, defektfreie $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ -Schicht mit einer Dicke von ca. 100 nm.

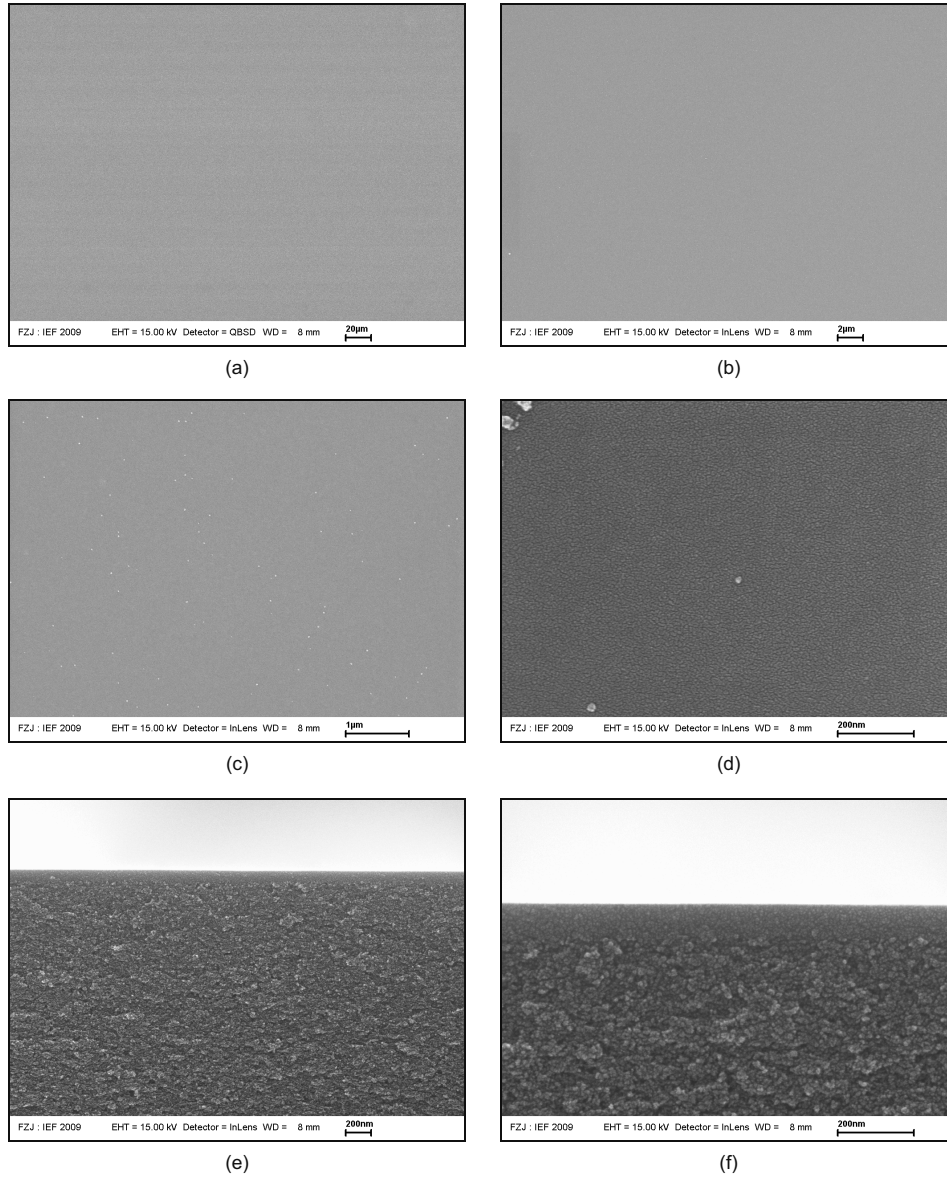


Abbildung 79: REM-Aufnahmen einer Gasseparationsmembran mit ZrO₂-SiO₂-Funktionsschicht (**500 °C**) auf der mesoporösen γ-Al₂O₃-Zwischenschicht: Defekt- und rissfreie ZrO₂-SiO₂-Funktionsschicht-Oberfläche bei verschiedenen Vergrößerungen in (a)-(d); die Bruchfläche der Membran zeigt in (e)-(f) eine gleichmäßig aufgetragene, defektfreie ZrO₂-SiO₂-Schicht mit einer Dicke von ca. 75-100 nm.

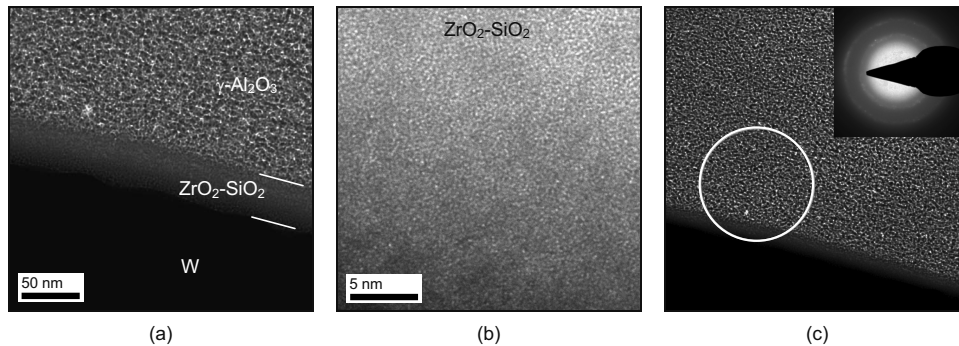


Abbildung 80: (a) TEM-Übersichtsbild der ca. 50 nm dicken ZrO₂-SiO₂-Funktionsschicht (500 °C) auf der γ-Al₂O₃-Zwischenschicht; (b) HRTEM-Aufnahme der ZrO₂-SiO₂-Schicht; (c) EDP von der ZrO₂-SiO₂-Funktions- und γ-Al₂O₃-Zwischenschicht.

REM ($T_{\text{Kalz}} = 800 \text{ °C}$)

Die bei 800 °C geheizte ZrO₂-SiO₂-Funktionsschicht weist keine Veränderungen durch die Erhöhung der Kalzinierungstemperatur auf. Wie die REM-Aufnahmen bei verschiedenen Vergrößerungen in Abbildung 81a-c zeigen, besitzt die Schicht eine ebenmäßige, riss- und defektfreie Oberfläche.

Die REM-Aufnahme der Bruchfläche zeigt in Abbildung 81d-e die 50-100 nm dicke ZrO₂-SiO₂-Funktionsschicht, die die Zwischenschicht vollständig bedeckt. Fehlstellen konnten nicht festgestellt werden.

TiO₂-SiO₂

REM/TEM ($T_{\text{Kalz}} = 500 \text{ °C}$)

Die REM-Aufnahmen von der Oberfläche der bei 500 °C kalzinierten TiO₂-SiO₂-Funktionsschicht zeigen bei den unterschiedlichen Vergrößerungen in Abbildung 82a-d keinerlei Anzeichen von Defekten oder Rissen. Auch Entnetzungsspuren konnten nicht festgestellt werden. Die REM-Aufnahmen der Bruchfläche in Abbildung 82e-f zeigen eine verhältnismäßig dicke TiO₂-SiO₂-Schicht. Die Dicke der vorherigen Sol-Gel-Funktionsschichten betrug 50-100 nm, wohingegen diese Schicht eine Dicke von über 150 nm aufwies. Risse oder einschlägige Defekte konnten weiterhin nicht ermittelt werden. Die Bedeckung der Zwischenschicht konnte insgesamt durch eine erfolgreiche Abscheidung der Funktionsschicht erreicht werden.

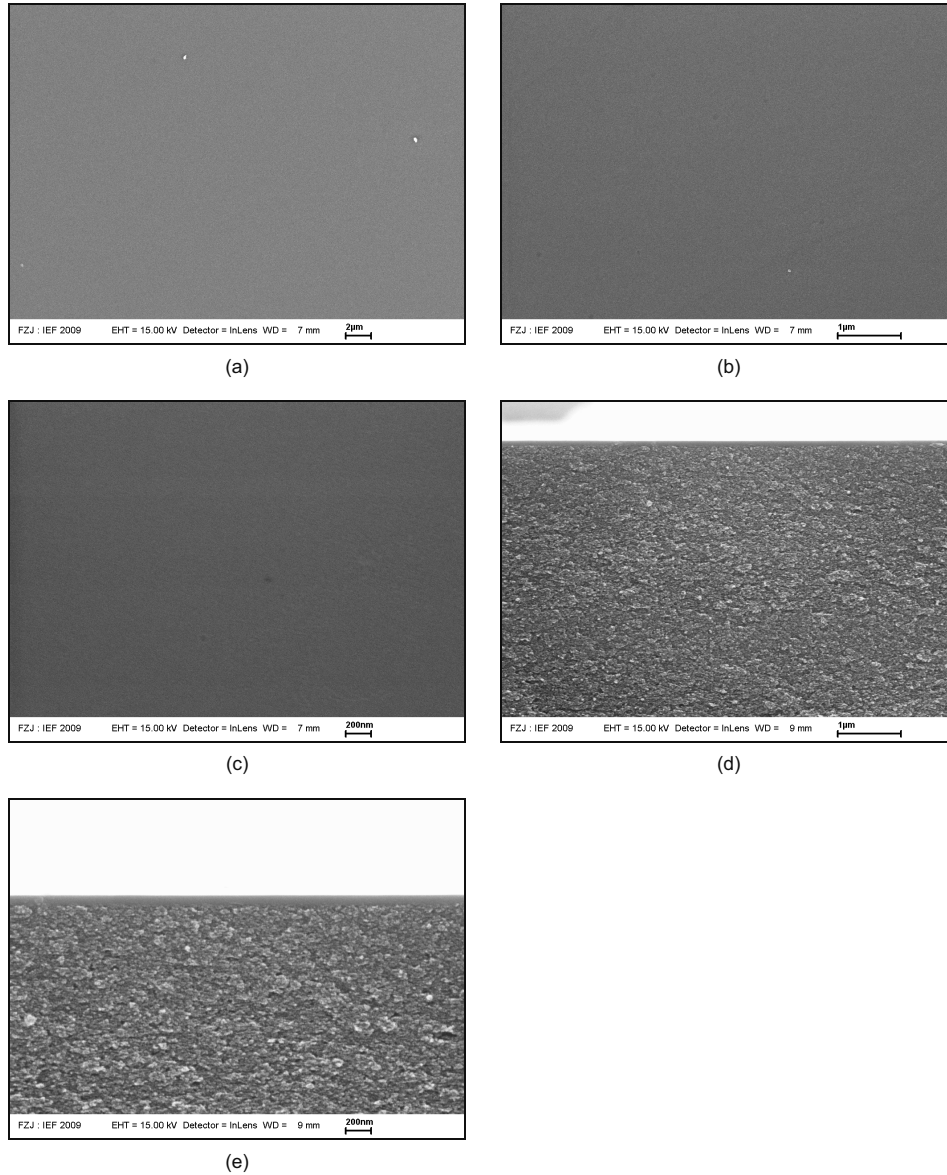


Abbildung 81: REM-Aufnahmen einer Gasseparationsmembran mit ZrO₂-SiO₂-Funktionsschicht (**800 °C**) auf der mesoporösen 6La-Al₂O₃-Zwischenschicht: Defekt- und rissfreie ZrO₂-SiO₂-Schicht-Oberfläche in (a)-(d); die Bruchfläche der Membran zeigt in (e)-(f) eine gleichmäßig aufgetragene, defektfreie ZrO₂-SiO₂-Schicht mit einer Dicke von ca. 75-100 nm.

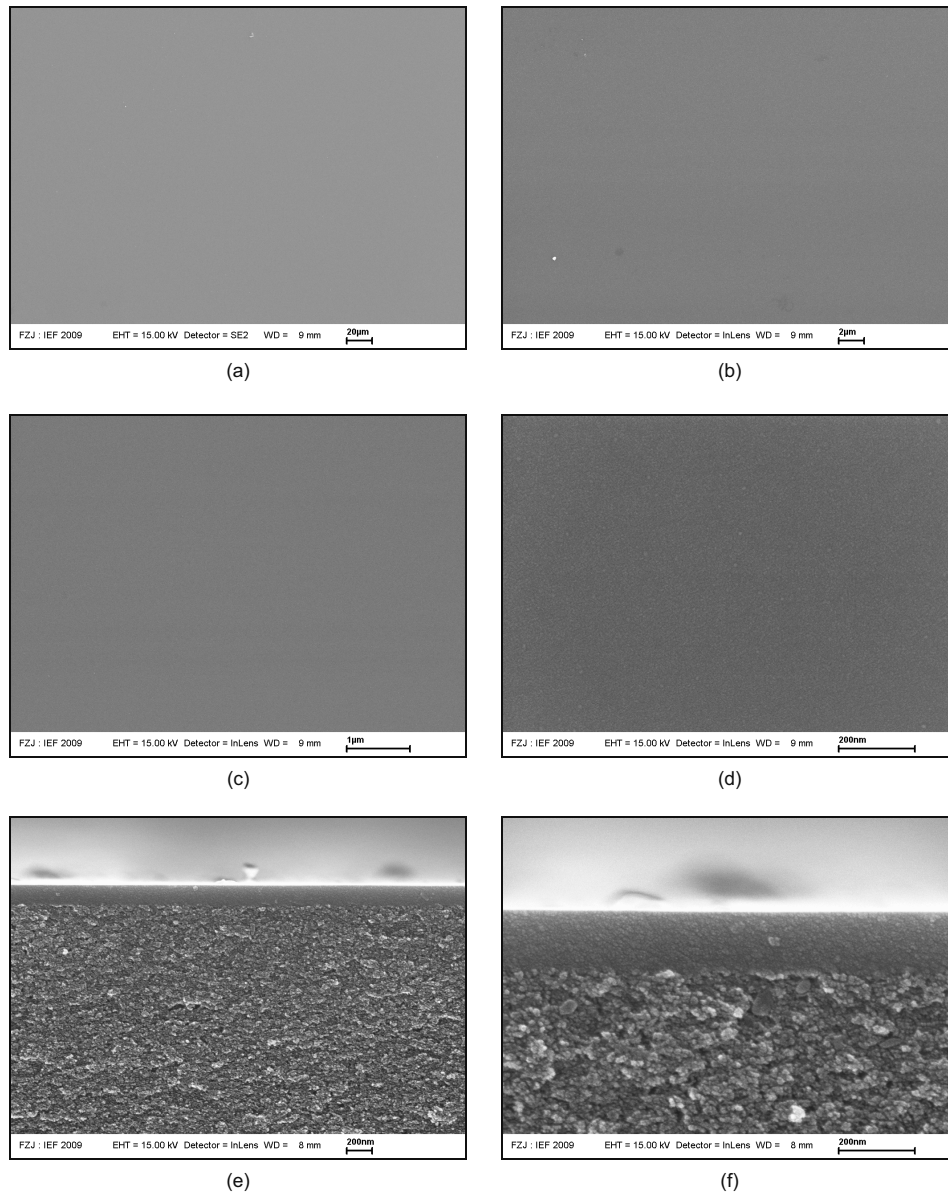


Abbildung 82: REM-Aufnahmen einer Gasseparationsmembran mit $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ -Funktionsschicht (**500 °C**) auf der mesoporösen $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Zwischenschicht: Defekt- und rissfreie $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ -Schicht-Oberfläche bei verschiedenen Vergrößerungen in (a)-(d); die Bruchfläche der Membran zeigt in (e)-(f) eine gleichmäßig aufgetragene, defektfreie $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ -Schicht mit einer Dicke von über 150 nm.

In Abbildung 83a ist die TEM-Übersichtsaufnahme der Membran mit der $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ -Funktionsschicht dargestellt. Die Schicht mit einer relativ hohen Dicke von über 150 nm besitzt eine gleichmäßige Form. In der HRTEM-Aufnahme kann strukturell keine Fernordnung beobachtet werden, so dass das $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ offensichtlich in einer amorphen Form vorliegt. Dies wird zusätzlich durch das EDP in Abbildung 83c bekräftigt, in dem neben den „amorphen“ Beugungsringen kein Muster für kristalline Strukturen festgestellt werden konnte.

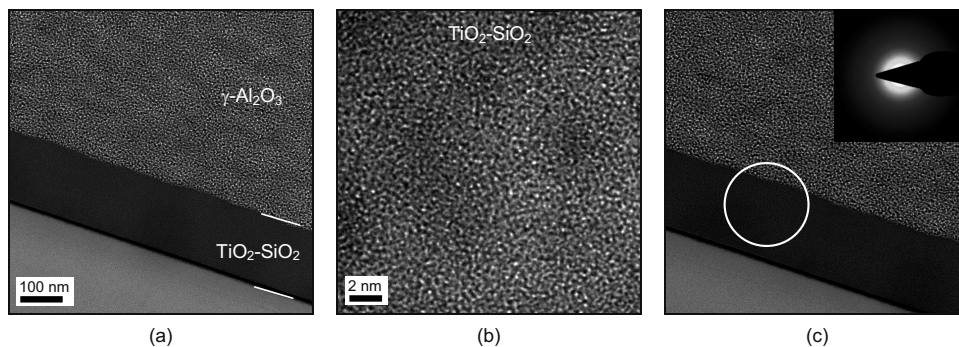


Abbildung 83: (a) TEM-Übersichtsbild einer Gastrennmembran mit einer ca. 150 nm dicken $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ -Funktionsschicht (500 °C) auf der $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Zwischenschicht; (b) HRTEM-Aufnahme der $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ -Schicht; (c) EDP von der $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ -Schicht.

REM ($T_{\text{Kalz}} = 800 \text{ °C}$)

Anhand der unterschiedlichen Vergrößerungen der REM-Oberflächenaufnahmen der $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ -Funktionsschicht in Abbildung 84a-d sind bei der Temperaturerhöhung von 500 auf 800 °C keine augenscheinlichen Veränderungen aufgetreten. Die Oberfläche besitzt weder (Sinter-)Risse noch Defekte, die negativen Einfluss auf die Funktionsfähigkeit der Membran haben könnten.

Die Bruchfläche zeigt die homogen aufgetragene $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ -Funktionsschicht mit einer Dicke von ca. 150 nm. Sie weist ebenfalls keine Risse oder Fehlstellen auf.

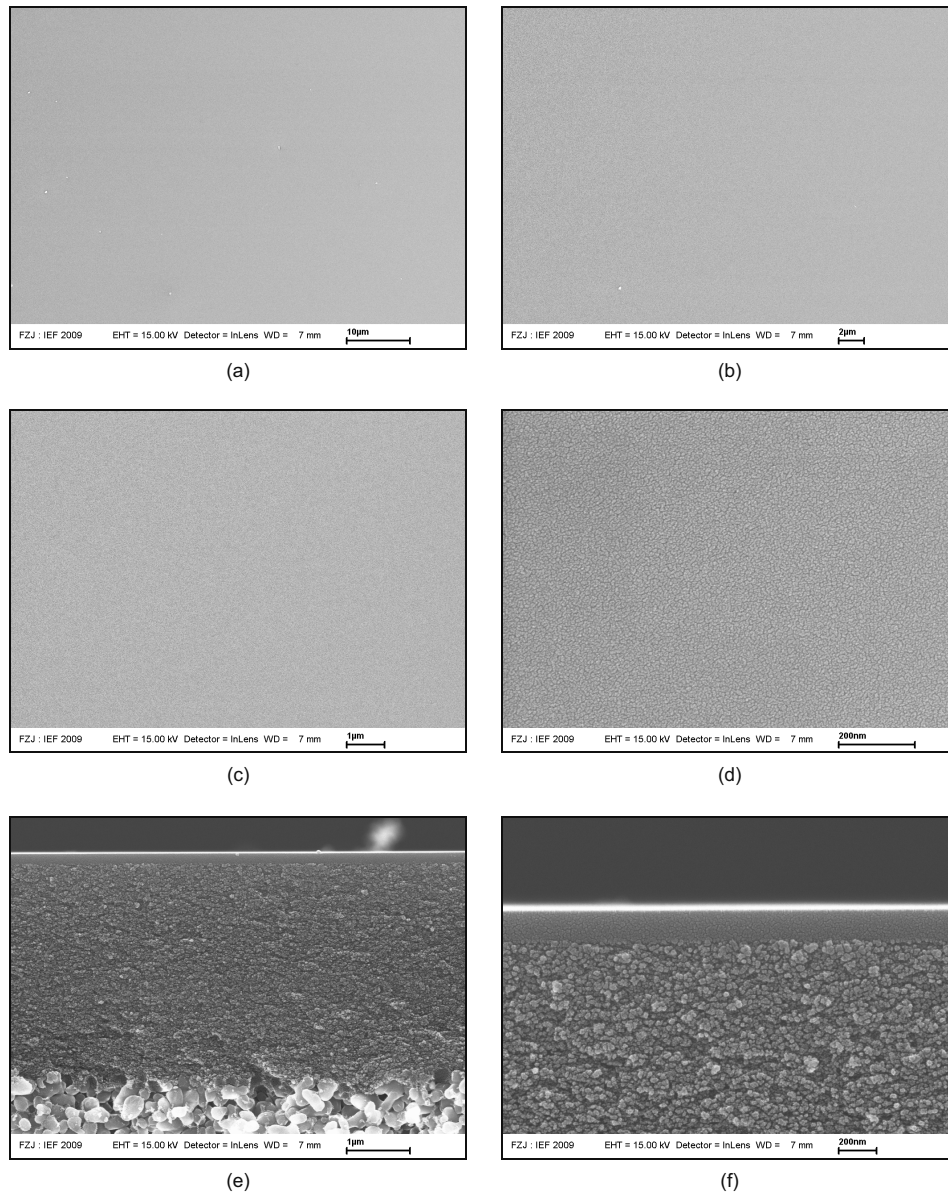


Abbildung 84: REM-Aufnahmen einer Gasseparationsmembran mit TiO₂-SiO₂-Funktionsschicht (**800 °C**) auf der mesoporösen 6La-Al₂O₃-Zwischenschicht: Defekt- und rissfreie TiO₂-SiO₂-Schicht-Oberfläche in (a)-(d); die Bruchfläche der Membran zeigt in (e)-(f) eine gleichmäßig aufgetragene, defektfreie TiO₂-SiO₂-Schicht mit einer Dicke von über 150 nm.

Diskussion über Entnetzungsphänomen:

Im Fall der SiO₂-Funktionsschichten waren runde Mulden in der zweiten Funktionsschicht zu erkennen. Das gleiche Entnetzungsphänomen beschreibt Tan [173] bei der Untersuchung eines SiO₂-Mehrschichtsystems. Auch dort wird berichtet, dass die erste SiO₂-Sol-Gel-Schicht homogen und ebenmäßig auf ein Glassubstrat aufgebracht werden konnte. Eine zweite Schichtauftragung konnte dagegen keinen kontinuierlichen Film auf der ersten Schicht ausbilden. Überraschenderweise führte das Entnetzungsverhalten zur Bildung von kleinen Domänen auf der Oberfläche der ersten Schicht, obwohl eine vollkommen kompatible Filmbildung erwartet wurde.

Eine Erklärung für diesen sogenannten Autophobizitätseffekt von Tan besteht darin, dass der Prekursor TEOS nicht vollständig hydrolysiert. Bei einer vollständigen Hydrolyse würden an einem TEOS-Molekül alle vier Ethoxygruppen durch Hydroxylgruppen ersetzt werden, bei einer unvollständigen würden entsprechend Ethoxygruppen zurückbleiben. Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen können im Allgemeinen nicht getrennt voneinander betrachtet werden, denn die Bildung von größeren Teilchen durch Kondensation bewirkt ein räumliches Hindernis für die Bildung weiterer Teilchen, wodurch wiederum die Hydrolysereaktion verzögert wird. Die am teilhydrolysierten Molekül rückständigen Ethoxygruppen sind hydrophober als die Hydroxylgruppen. Dieser Unterschied in der Oberflächenenergie lässt die Polymerisate so reorganisieren, dass sich die Ethoxygruppen zur Minimierung der Grenzflächenenergie an der Oberfläche konzentrieren und somit die Nicht-Benetzbarkeit verursachen. In der Hypothese von Tan liegt der Grund für die Entnetzung in der ersten Schicht infolge der Orientierung der Ethoxygruppen an der Oberfläche.

Dagegen wird die gleiche Problematik bei dünnen Schichten aus Copolymeren ausgiebig diskutiert und simuliert. Anhand der Untersuchung von Limary [174] bzgl. gleichartiger Autophobizitätseffekte bei dünnen Diblock-Copolymeren⁹-Schichten werden die Ursachen genauer beleuchtet. Aufgrund des schematisch ähnlichen Aufbaus von kondensierten, teilhydrolysierten Polymerisaten und Diblock-Copolymeren kann ein qualitativer Vergleich gezogen werden.

Limary berichtet von einer Substrat-induzierten Materialumordnung in einem dünnen Film aus Diblock-Copolymeren, wo thermodynamisch ein Mischzustand vorherrschen sollte. Ein gleichmäßig aufgetragener Film reorganisiert sich in Abhängigkeit von der Anfangsschichtdicke und dem Substrat, um eine gewisse Strukturhierarchie an der Grenzfläche sowie eine stabile Filmstärke zu erzeugen. Die Ordnung kann zu einer Destabilisierung des Films führen, die eine Entnetzung des Films zur Folge hat (Autophobizität).

Block-Copolymere sind Beispiele für amphiphilische Strukturen, da sie sowohl hydrophile als auch hydrophobe Teilstücke aufweisen. Sie können von einem Unordnungs- in einen

⁹ Diblock-Copolymere sind Polymere, die aus zwei verschiedenartigen Monomereinheiten mit jeweils zwei Blöcken zusammengesetzt sind (A-B).

Ordnungszustand übergehen (Ordnungs/Unordnungs-Übergang – order/disorder-transition), der von einem intermolekularen Wechselwirkungsparameter (Flory-Huggins-Parameter) und dem Gesamtpolymerisationsgrad (Summe aus den beiden Polymerisationsgraden N_A und N_B) abhängt. In dem Bereich, in dem die Ordnung thermodynamisch angestrebt wird, richten sich die Ketten ausgehend vom Substrat und der freien Oberfläche aus. Interferenzen in der Ordnungsstruktur, die von den beiden Oberflächen ausgehen, führen zu einer Dickenabhängigkeit der Freien Energie des Films (siehe schematische Darstellung der berechneten, dickenabhängigen Freien Energie in Abbildung 85). Diese Wechselwirkungen bestimmen die Topographie der Schicht und Orientierung der Ketten. Somit ist die Topographie des Films wiederum an die entsprechende Dicke des Films geknüpft. In Abhängigkeit von der Dicke können sich so Inseln, Löcher und spinodale Strukturen bilden (vgl. die Darstellung der Freien Energie mit der entsprechenden Schichttopographie in Abbildung 85). Erst ab einer ausreichend hohen Filmdicke nehmen die Wechselwirkungen ab und ein ebener Film bildet sich aus.

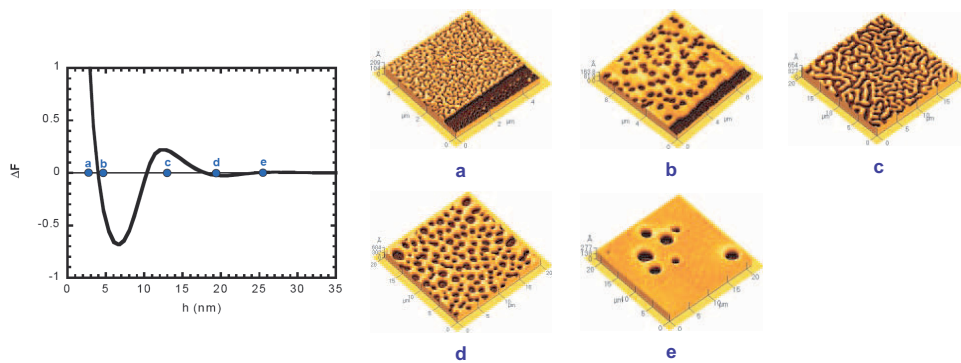


Abbildung 85: Qualitativer Graph der dickenabhängigen Freien Energie eines Films aus Diblock-Copolymeren nach [174]; je nach Anfangsdicke des Films ändert sich die Topographie infolge der Wechselwirkungen der ungleichen Polymerblöcke im Film.

Die dickenabhängige Tendenz der unterschiedlichen Entnetzungsphänomene lassen sich ebenfalls bei den SiO_2 -basierten Funktionsschichten beobachten. Vereinzelte Mulden können bei der reinen SiO_2 -Schicht mit einer Gesamtschichtdicke von 100 nm festgestellt werden (Fall e in Abbildung 85). Dagegen befinden sich über die gesamte Oberfläche verteilte Domäne auf den NiO - bzw. Co_3O_4 - SiO_2 -Schichten mit einer Dicke der zweiten Toppschicht von ca. 30 nm (Fall d in Abbildung 85). Die TiO_2 - bzw. die ZrO_2 - SiO_2 -Schichten mit einer Gesamtschichtdicke von 100 bzw. 150 nm weisen keinerlei Entnetzung auf.

Es muss angemerkt werden, dass die verschiedenen Erscheinungen auch auf die unterschiedlichen Zusammensetzungen, die zugegebenen Elemente oder die Dotandenform (Nitrate, Alkoxid-Verbindungen) zurückzuführen sein könnten. Weiterführende Untersuchungen

mit höheren Schichtdicken oder vollständigen Hydrolysereaktionen können helfen, eine Verbesserung der Schichtbedeckung herbeizuführen.

4.4.3.2 Einzelgasmessungen

Zur Bestimmung der Leistungsdaten der Gasseparationsmembranen wurden Einzelgasmessungen bei Messtemperaturen zwischen 21 und 200 °C mit den Einzelgasen He, H₂, CO₂ und N₂ durchgeführt (der Differenzdruck wurde pro Membran relativ zum Maximaldurchfluss angepasst). In Bezug auf die Entwicklung von (hydro-)thermal stabileren Membranen wurden neben 500 auch 800 °C kalziierte SiO₂-basierte Funktionsschichten untersucht. Von großer Bedeutung ist hierbei die Ermittlung der Gaspermeationen und Permselektivitäten. Die zusätzlich ermittelten Aktivierungsenergien beziehen sich vielmehr auf die gesamte Membran als auf die einzelne Funktionsschicht.

SiO₂: In Abbildung 86a sind die Permeationsergebnisse der Einzelgasmessungen, die an bei 500 und 800 °C kalziierten SiO₂-Membranen durchgeführt worden sind, dargestellt. Die ermittelten Permeationsraten der bei 500 °C kalziierten SiO₂-Membran besitzen bei allen Messtemperaturen (21-200 °C) die Reihenfolge $F_{He} > F_{H_2} > F_{CO_2} > F_{N_2}$. Diese Abfolge entspricht der steigenden Ordnung der kinetischen Durchmesser der verwendeten Gasarten und deutet auf Gastrennung durch Molekularsiebung hin. Auch die mit der Temperatur steigenden Permeationsraten signalisieren aktivierten Transport, der bei mikroporösen Membranen mit Molekularsiebeigenschaften auftritt.

Die CO₂- und N₂-Permeationen aller Messungen betragen jeweils 0 mol·s⁻¹·m⁻²·Pa⁻¹ bzw. sind derart gering, dass Permselektivitäten über 100 bzw. eine 100 %-Trennung gegenüber diesen Gasen resultieren (vgl. Tabelle 21). Geringe CO₂-Durchflüsse stammen höchstwahrscheinlich von kleinen Schichtbeschädigungen und können beträchtlich die Permselektivitäten gegenüber CO₂ verschlechtern und müssen daher vermieden werden. Die ermittelten He- und H₂-Permeationen variieren mit $F_{He, 200\text{ °C}} = 5 \cdot 10^{-08} - 3,2 \cdot 10^{-07}$ mol·s⁻¹·m⁻²·Pa⁻¹ und $F_{H_2, 200\text{ °C}} = 1,3 \cdot 10^{-08} - 1,6 \cdot 10^{-07}$ mol·s⁻¹·m⁻²·Pa⁻¹ jeweils um eine Größenordnung. Diese Werte liegen unter Berücksichtigung der Permeation/Selektivität-Diskrepanz sowie der Messtemperatur im Bereich der in der Literatur gefundenen Werte (vgl. Tabelle 4). Insgesamt bestätigen die in Tabelle 21 gezeigten SiO₂-Membranen mit niedrigen bzw. fehlenden CO₂- und N₂-Durchflüssen die optimierte Herstellungshandhabung der Gasseparationsmembranen. Allerdings muss das Processing weiter optimiert werden, um die Reproduzierbarkeit der He- und H₂-Permeationen zu verbessern.

Die temperaturabhängigen Permeationsraten von He und H₂ sind in Form von Arrheniusgraphen in Abbildung 86b dargestellt. Aus der Geradensteigung (mit umgedrehtem Vorzeichen) des linearen Fits lässt sich die Aktivierungsenergie E_a bestimmen. Die Aktivierungsenergie beträgt im

Fall von He $E_{a, He} = 4,7 \pm 0,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Linearisierung mit einem Bestimmtheitsmaß von $R^2 = 0,996$) und bei H_2 $E_{a, H_2} = 7,3 \pm 0,99 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Linearisierung mit einem Bestimmtheitsmaß von $R^2 = 0,963$). Zwar liegen beide Aktivierungsenergien unterhalb der für gute Membranen „deklarierte“ Wert von $10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, jedoch stellen sowohl die hohen Permeationsraten als auch die guten Selektivitäten gute Leistungsdaten dar. Die hier ermittelten Werte einer SiO_2 -Membran sind mit den Werten von de Vos [48] ($E_{a, H_2} = 7,6\text{--}8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ bei Membranen mit bei 400 bzw. 600 °C kalzinierten SiO_2 -Funktionsschichten), Nair [175] ($E_{a, He} > 7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ bei einer Membran mit bei 400 °C kalzinierter SiO_2 -Funktionsschicht) und Uhlhorn [176] ($E_{a, He} = 4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ und $E_{a, H_2} = 10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ bei einer Membran mit einer bei 400 °C kalzinierten SiO_2 -Funktionsschicht) vergleichbar.

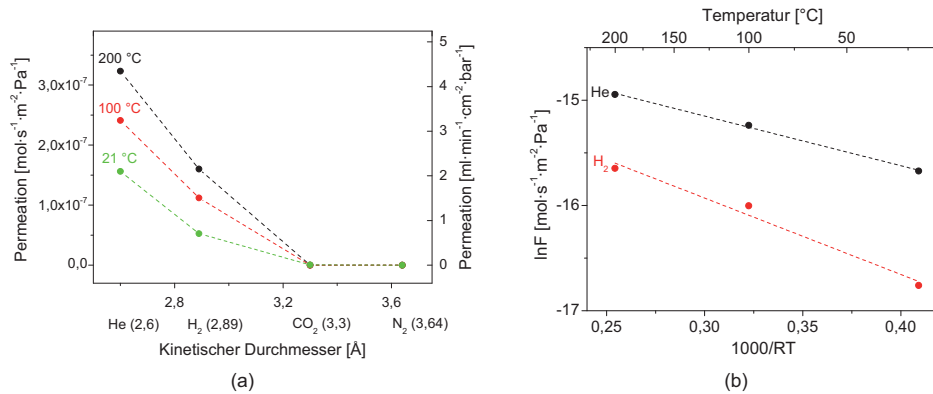


Abbildung 86: (a) Ergebnisgraph der Einzelgasmessungen an einer Gasseparationsmembran mit SiO_2 -Funktionsschicht (500 °C) in Abhängigkeit von der Messtemperatur (21–200 °C) und (b) die dazugehörigen Arrheniusgraphen der temperaturabhängigen He- und H_2 -Permeationen.

Die Gasseparationsmembran mit einer bei 800 °C kalzinierten SiO_2 -Funktionsschicht zeigte sehr niedrige H_2 -, CO_2 - und N_2 -Durchflüsse ($< 5 \cdot 10^{-10} \text{ mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{Pa}^{-1}$) und einen nur knapp höheren He-Durchfluss (vgl. Abbildung 86b). Dies deutet auf fortgeschrittene Verdichtung durch viskose Sinterung des SiO_2 hin. Die allgemein mit steigender Kalzinierungstemperatur abnehmenden Permeationen einer Gasseparationsmembran mit SiO_2 -Funktionsschicht wird anhand der Evolution in Abbildung 87 deutlich. Der stufenweise Permeationsrückgang wird durch die allmähliche, temperaturabhängige Verdichtung der SiO_2 -Struktur hervorgerufen, die bis zu einem annähernd dichten SiO_2 -Gefüge bei 800 °C führt. Die Leistung der Membran mit der bei 800 °C geheizten SiO_2 -Funktionsschicht ist hinsichtlich der Permeationen und Selektivitäten sehr niedrig und somit für den Einsatz als Gasseparationsmembran mit hohen Gasumsätzen nicht verwendbar.

Tabelle 21: Zusammenfassung der Permeationsraten und Permselectivitäten von Gasseparationsmembranen mit bei 500 bzw. 800 °C kalzinierten SiO₂-Funktionsschichten.

	T_{Kalz} [°C]	T [°C]	Δp [bar]	Permeationen [mol·s ⁻¹ ·m ⁻² ·Pa ⁻¹]				Permselectivitäten		
				He	H ₂	CO ₂	N ₂	He/N ₂	H ₂ /N ₂	H ₂ /CO ₂
SiO ₂ _1	500	200	1,5	3,23·10 ⁻⁰⁷	1,60·10 ⁻⁰⁷	0	0	→ ∞	→ ∞	→ ∞
	500	100	1,5	2,41·10 ⁻⁰⁷	1,12·10 ⁻⁰⁷	0	0	→ ∞	→ ∞	→ ∞
	500	21	1,5	1,56·10 ⁻⁰⁷	5,26·10 ⁻⁰⁸	3,63·10 ⁻¹⁰	0	→ ∞	→ ∞	145
SiO ₂ _2	500	200	4	7,82·10 ⁻⁰⁸	1,72·10 ⁻⁰⁸	0	0	→ ∞	→ ∞	→ ∞
SiO ₂ _3	500	200	4	5,33·10 ⁻⁰⁸	1,30·10 ⁻⁰⁸	0	0	→ ∞	→ ∞	→ ∞
SiO ₂ _4	500	200	4	8,89·10 ⁻⁰⁸	4,74·10 ⁻⁰⁸	2,07·10 ⁻⁰⁹	0	→ ∞	→ ∞	22,9
SiO ₂ _5	500	200	2,5	1,01·10 ⁻⁰⁷	2,68·10 ⁻⁰⁸	1,42·10 ⁻⁰⁹	0	→ ∞	→ ∞	18,9
SiO ₂ _6	500	200	2,5	1,15·10 ⁻⁰⁷	2,80·10 ⁻⁰⁸	2,27·10 ⁻⁰⁹	0	→ ∞	→ ∞	12,3
SiO ₂ _7	800	200	4	5,51·10 ⁻⁰⁹	3,79·10 ⁻¹⁰	3,25·10 ⁻¹⁰	2,67·10 ⁻¹⁰	20,7	1,4	1,2

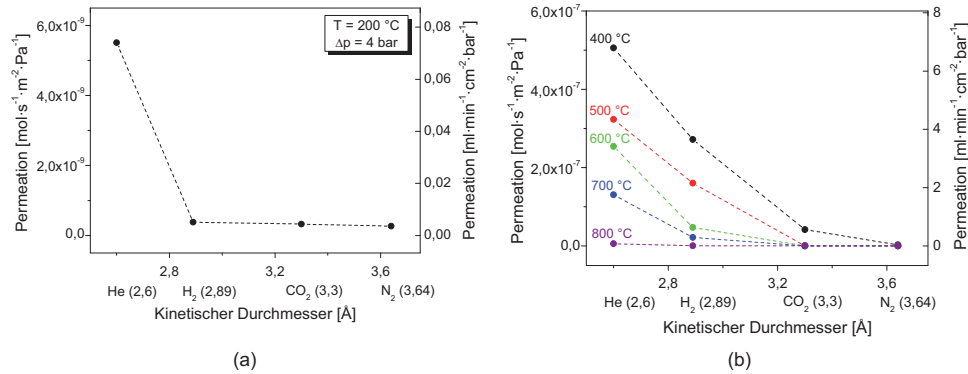


Abbildung 87: (a) Ergebnisgraph der Einzelgasmessung (He, H₂, CO₂, N₂) an einer Gastrennmembran mit SiO₂-Funktionsschicht (**800 °C**) und (b) Evolution der Permeationen in Abhängigkeit von der Kalzinierungstemperatur (400-800 °C) einer Gasseparationsmembran mit SiO₂-Funktionsschicht.

NiO-SiO₂: Die Ergebnisse der Einzelgasmessungen an einer Gasseparationsmembran mit der bei 500 °C kalzinierten NiO-SiO₂-Funktionsschicht in Abbildung 88a zeigen, dass die Reihenfolge der Permeationsraten von He, H₂, CO₂ und N₂ bei allen Messungen eine Funktion des kinetischen Durchmessers darstellt. Dies reflektiert in Zusammenhang mit dem temperaturbedingten Permeationsanstieg der Gase das Verhalten von aktiviertem Gastransport in Mikroporen.

N₂-Durchflüsse konnten nicht bzw. nur in sehr niedrigen Mengen festgestellt werden, und nahezu alle Membranen wiesen geringe CO₂-Permeationen auf. Diese ungewollten Durchflüsse vermindern erheblich die Selektivitäten gegenüber CO₂ und N₂ bis auf knapp über acht bei H₂/CO₂ (vgl. Tabelle 22). Sie sind mit hoher Wahrscheinlichkeit auf die über die gesamte Oberfläche verteilten, freiliegenden Domänen in der zweiten Funktionsschicht zurückzuführen (vgl. REM-Aufnahmen der NiO-SiO₂-Funktionsschicht in Abbildung 73). Die zweite Funktionsschicht bedeckt die erste nicht flächendeckend, so dass ggf. in der ersten Schicht auftretende Defekte von der zweiten Beschichtung nicht überlagert werden können. Diese Annahme stützt sich auf die Beobachtung der Leistung von NiO- sowie Co₃O₄-SiO₂-Membranen mit gleichem Entnetzungsverhalten der zweiten Funktionsschicht, die einerseits H₂/CO₂-Selektivitäten von nur acht, aber andererseits auch eine 100 %-Trennung aufweisen. Dies bestätigt die potentiellen Selektionseigenschaften von defektfreien, qualitativ hochwertigen NiO-SiO₂-Membranen.

Die He- und H₂-Durchflüsse der getesteten Membranen streuen aufgrund von vermutlich unbedeckten Fehlern in der Funktionsschicht zwischen $F_{He, 200\text{ °C}} = 2,4 \cdot 10^{-8}$ und $3,5 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{Pa}^{-1}$ und $F_{H_2, 200\text{ °C}} = 7,1 \cdot 10^{-9}$ und $3,3 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{Pa}^{-1}$ um eine bzw. zwei Größenordnungen. Diese Unterschiede machen sich ebenfalls bei den Selektivitäten bemerkbar. Die Permeationen von He und H₂ liegen jedoch ungefähr innerhalb des Rahmens der Permeationswerte der SiO₂-Membran.

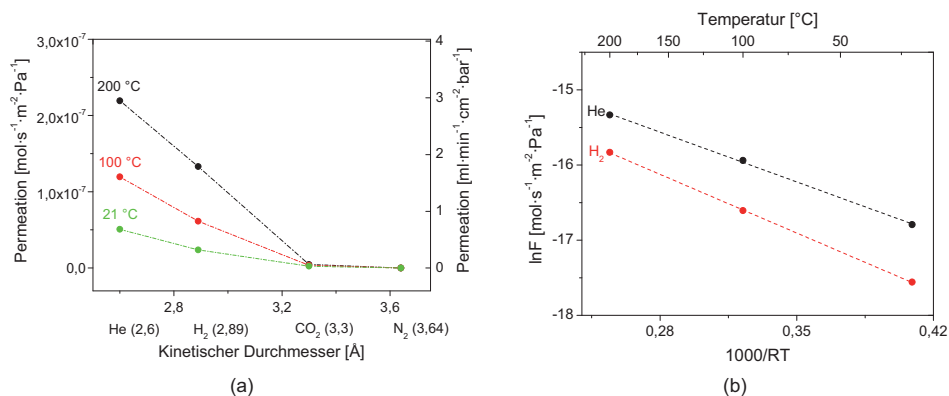


Abbildung 88: (a) Ergebnisgraph der Einzelgasmessungen an einer Gasseparationsmembran mit NiO-SiO₂-Funktionsschicht (**500 °C**) in Abhängigkeit von der Messtemperatur (21-200 °C) und (b) der dazugehörigen Arrheniusgraphen der temperaturabhängigen He- und H₂-Permeationen.

Anhand der Steigungen der linearisierten Arrheniusgeraden in Abbildung 88b werden die Aktivierungsenergien für die He- und H₂-Permeationen bestimmt. Sie betragen $E_{a, He} = 9,5 \pm 0,27 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (Linearisierung mit R²-Wert von 0,998) bzw. $E_{a, H_2} = 11,1 \pm 0,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (Linearisierung mit R²-Wert von 0,999) und bestätigen eine qualitativ gute NiO-SiO₂-Membran mit Transporteigenschaften durch aktivierte Gasphasendiffusion.

Tabelle 22: Zusammenfassung der Permeationsraten und Permselectivitäten von Gasseparationsmembranen mit bei 500 bzw. 800 °C kalzinierten NiO-SiO₂-Funktionsschichten.

	T_{Kalz} [°C]	T [°C]	Δp [bar]	Permeationen [$\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{Pa}^{-1}$]				Permselectivitäten		
				He	H ₂	CO ₂	N ₂	He/N ₂	H ₂ /N ₂	H ₂ /CO ₂
NS_1	500	200	2	$2,19\cdot 10^{-07}$	$1,33\cdot 10^{-07}$	$4,74\cdot 10^{-09}$	0	$\rightarrow \infty$	$\rightarrow \infty$	28,1
	500	100	2	$1,2\cdot 10^{-07}$	$6,14\cdot 10^{-08}$	$3,48\cdot 10^{-09}$	0	$\rightarrow \infty$	$\rightarrow \infty$	17,6
	500	21	2	$5,09\cdot 10^{-08}$	$2,37\cdot 10^{-08}$	$2,48\cdot 10^{-09}$	0	$\rightarrow \infty$	$\rightarrow \infty$	9,6
NS_2	500	200	4	$9,54\cdot 10^{-08}$	$2,1\cdot 10^{-08}$	0	0	$\rightarrow \infty$	$\rightarrow \infty$	$\rightarrow \infty$
NS_3	500	200	1,5	$3,58\cdot 10^{-07}$	$2,16\cdot 10^{-07}$	$2,62\cdot 10^{-08}$	$7,42\cdot 10^{-09}$	48,1	29,1	8,2
NS_4	500	200	2,5	$3,52\cdot 10^{-07}$	$3,36\cdot 10^{-07}$	$3,9\cdot 10^{-08}$	$3,22\cdot 10^{-09}$	109,3	104,1	8,6
NS_5	800	200	4	$2,84\cdot 10^{-08}$	$3,55\cdot 10^{-09}$	0	0	$\rightarrow \infty$	$\rightarrow \infty$	$\rightarrow \infty$

NS = NiO-SiO₂

Die Gastrennmembran mit der bei 800 °C kalzinierten NiO-SiO₂-Funktionsschicht zeigt erwartungsgemäß niedrige Permeationsraten, die aus der Verdichtung des SiO₂-Netzwerks resultieren. CO₂- und N₂-Flüsse konnten nicht beobachtet werden, so dass hier 100 %-Trennungen gegenüber CO₂ und N₂ vorliegen (vgl. Abbildung 68 und Tabelle 22).

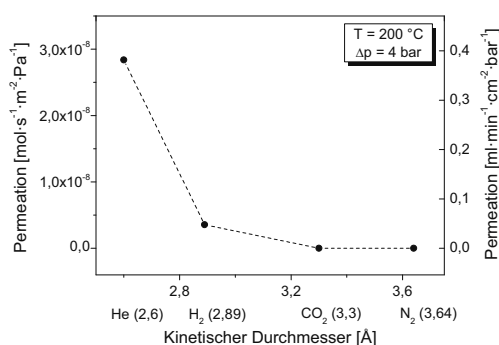


Abbildung 89: Ergebnisgraph der Einzelgasmessung (He, H₂, CO₂, N₂) an einer Gastrennmembran mit NiO-SiO₂-Funktionsschicht (800 °C).

Co₃O₄-SiO₂: Die Permeationsergebnisse der Einzelgasmessungen (21-200 °C) der Gasseparationsmembran mit einer bei 500 °C kalzinierten Co₃O₄-SiO₂-Funktionsschicht sind in Abbildung 90a dargestellt. Auch bei dieser Membran nehmen bei allen Messtemperaturen die Permeationsraten der Gase mit steigendem kinetischen Durchmesser ab und spiegeln somit den Mechanismus des Größenausschlusses wider. Ebenfalls gut zu erkennen ist die Permeationsabnahme mit sinkender Messtemperatur als Indikator für aktivierten Gasphasentransport.

Bei nahezu allen in Tabelle 23 vorgestellten Membranen konnten keine oder nur sehr geringe N_2 - bzw. CO_2 -Durchflüsse ermittelt werden, welche wie im Fall der NiO - SiO_2 -Funktionsschichten mit hoher Wahrscheinlichkeit von kleineren Defekten oder den Entnetzungsdomänen herrühren (vgl. REM-Bilder der Co_3O_4 - SiO_2 -Funktionsschicht in Abbildung 77). Die Membranen, die keine Permeationen der größeren Gasmoleküle (CO_2 , N_2) aufwiesen, bestätigen sowohl den optimierten Gesamtherstellungsprozess als auch das Trennungsvermögen dieser Membranen. Die He- und H_2 -Permeationen der Membranen mit den bei 500 °C kalziierten Co_3O_4 - SiO_2 -Funktionsschichten liegen in einem Bereich von $F_{He, 200\text{ °C}} = 1,42 \cdot 10^{-08}$ und $5 \cdot 10^{-07} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{Pa}^{-1}$ und $F_{H_2, 200\text{ °C}} = 3,91 \cdot 10^{-09}$ und $2,72 \cdot 10^{-07} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{Pa}^{-1}$ und variieren somit um 1,5 bzw. zwei Größenordnungen. Diese Permeationsraten sind mit denen der Membranen mit NiO - SiO_2 -Schichten vergleichbar.

Die Aktivierungsenergien der linearisierten Arrheniusgeraden der He- und H_2 -Permeationen in Abbildung 90b ergeben $E_{a, He} = 10,5 \pm 1,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (Linearisierung mit einem Bestimmtheitsmaß von $R^2 = 0,980$) bzw. $E_{a, H_2} = 10,6 \pm 0,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (Linearisierung mit einem Bestimmtheitsmaß von $R^2 = 0,984$). Sie bekräftigen mit Werten über $10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ die erfolgreiche Herstellung von mikroporösen Gasseparationsmembranen mit aktiviertem Transportmechanismus.

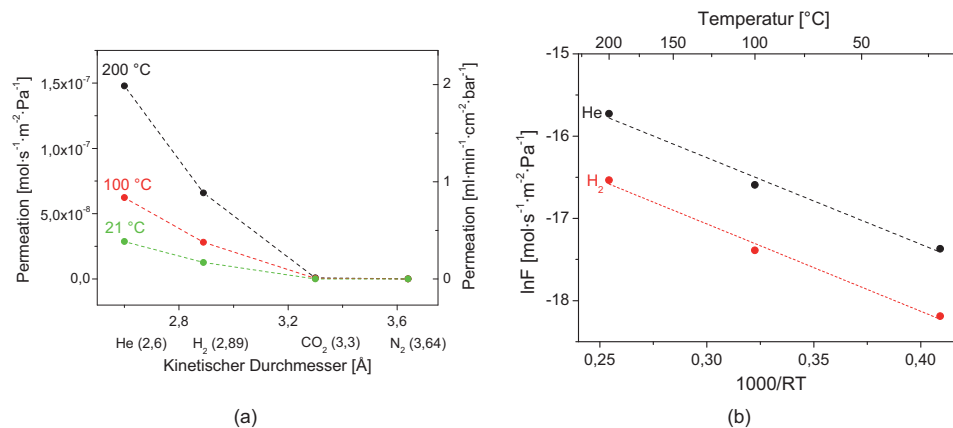


Abbildung 90: (a) Ergebnisgraph der Einzelgasmessungen an einer Gasseparationsmembran mit Co_3O_4 - SiO_2 -Funktionsschicht (500 °C) in Abhängigkeit von der Messtemperatur (21-200 °C) und (b) der dazugehörigen Arrheniusgraphen der temperaturabhängigen He- und H_2 -Permeationen.

Die Membran mit einer bei 800 °C kalziierten Co_3O_4 - SiO_2 -Funktionsschicht wies eine geringe He-Permeation auf, wohingegen keine Durchflüsse von H_2 , CO_2 und N_2 registriert werden konnten. Auf der einen Seite besitzt eine solche Membran 100 %-Trennungen gegenüber CO_2 und N_2 , sind aber auf der anderen Seite aufgrund der geringen Permeationen der leichteren Gase nicht für Kraftwerksanwendungen nutzbar.

Tabelle 23: Zusammenfassung der Permeationsraten und Permselectivitäten von Gasseparationsmembranen mit bei 500 bzw. 800 °C kalzinierten $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ -Funktionsschichten.

	T_{Kalz} [°C]	T [°C]	Δp [bar]	Permeationen [$\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{Pa}^{-1}$]				Permselectivitäten		
				He	H_2	CO_2	N_2	He/ N_2	H_2/N_2	H_2/CO_2
CS_1	500	200	2,5	$1,48\cdot 10^{-07}$	$6,59\cdot 10^{-08}$	$8,44\cdot 10^{-10}$	0	$\rightarrow \infty$	$\rightarrow \infty$	78,1
	500	100	2,5	$6,23\cdot 10^{-08}$	$2,81\cdot 10^{-08}$	$4,83\cdot 10^{-10}$	0	$\rightarrow \infty$	$\rightarrow \infty$	58,0
	500	21	2,5	$2,86\cdot 10^{-08}$	$1,26\cdot 10^{-08}$	0	0	$\rightarrow \infty$	$\rightarrow \infty$	$\rightarrow \infty$
CS_2	500	200	4	$8,93\cdot 10^{-08}$	$3,09\cdot 10^{-08}$	0	0	$\rightarrow \infty$	$\rightarrow \infty$	$\rightarrow \infty$
CS_3	500	200	4	$1,42\cdot 10^{-08}$	$3,91\cdot 10^{-09}$	0	0	$\rightarrow \infty$	$\rightarrow \infty$	$\rightarrow \infty$
CS_4	500	200	1,5	$5,12\cdot 10^{-07}$	$2,72\cdot 10^{-07}$	$3,32\cdot 10^{-08}$	$3,32\cdot 10^{-09}$	154,2	82	8,2
CS_5	800	200	4	$5,75\cdot 10^{-09}$	0	0	0	$\rightarrow \infty$	$\rightarrow \infty$	$\rightarrow \infty$

CS = $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$

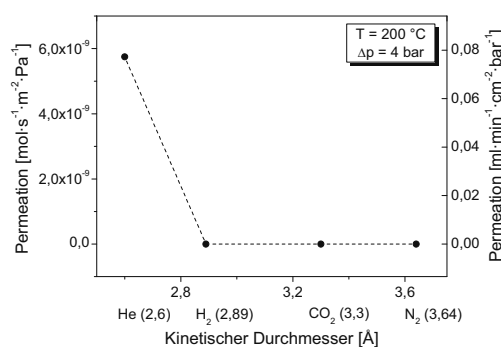


Abbildung 91: Ergebnisgraph der Einzelgasmessungen an einer Gastrennmembran mit $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ -Funktionsschicht (800 °C).

$\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$: Das in Abbildung 92a dargestellte Permeationsergebnis einer Einzelgasmessung an einer Membran mit $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ -Funktionsschicht (500 °C) zeigt weder CO_2 - bzw. N_2 - noch H_2 -Permeationen. Da allerdings auch die He-Permeation sehr gering ist, besitzt die Membran allgemein kein gutes Permeationsvermögen. Die Erhöhung der Kalzinierungstemperatur auf 800 °C führt zu einer weiteren Abnahme der He-Permeation, wobei ebenfalls keine Durchflüsse von H_2 , CO_2 und N_2 festgestellt werden konnten (vgl. Abbildung 92b). In Bezug auf die Poreneigenschaften deuteten bereits die mithilfe von N_2 , 77 K-Physisorptionsmessungen ermittelten Sorptionsisothermen des bei 500 °C kalzinierten $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ -Sol-Gel-Pulvers (vgl. Kapitel 4.4.2.3) darauf hin, dass das Material zu kleine Porenöffnungen für das Adsorptiv N_2 besitzt oder sogar darüber hinaus allgemein dicht sein könnte.

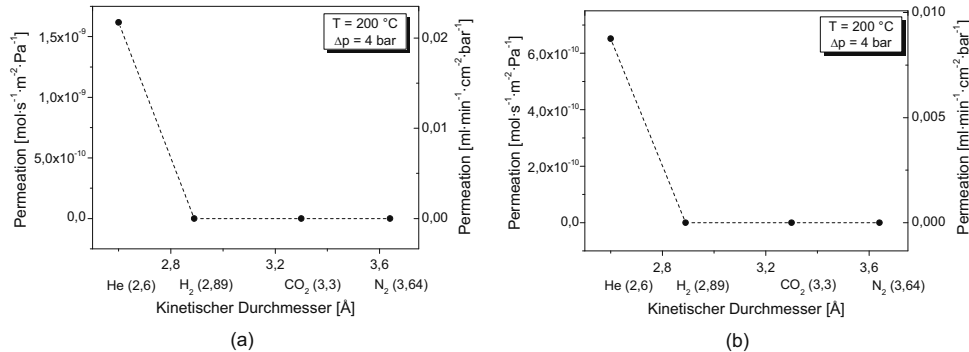


Abbildung 92: Ergebnisgraphen der Einzelgasmessungen an Gasseparationsmembranen mit bei (a) 500 und (b) 800 °C kalzinierten $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ -Funktionsschicht.

Die errechneten Permselectivitäten gegenüber CO_2 und N_2 in Tabelle 24 zeigen zum einen eine jeweilige 100 %-Trennung und unterstreichen somit zum anderen die Herstellung von defektfreien, hochqualitativen Membranen. Jedoch ist das Leistungsvermögen der Membran durch die niedrigen He-Permeationen so stark reduziert, dass sie in dieser Form nicht für den Einsatz im Kraftwerk in Betracht gezogen werden können.

Tabelle 24: Zusammenfassung der Permeationsraten und Permselectivitäten von Gasseparationsmembranen mit bei 500 bzw. 800 °C kalzinierten $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ -Funktionsschichten.

	T_{Kalz} [°C]	T [°C]	Δp [bar]	Permeationen [$\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{Pa}^{-1}$]				Permselectivitäten		
				He	H_2	CO_2	N_2	He/N_2	H_2/N_2	H_2/CO_2
ZS_1	500	200	4	$1,62\cdot 10^{-09}$	0	0	0	$\rightarrow \infty$	-	-
ZS_2	800	200	4	$6,69\cdot 10^{-10}$	0	0	0	$\rightarrow \infty$	-	-

ZS = $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$

$\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$: Die bei 500 und 800 °C kalzinierten $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ -Membranen besitzen eine für Membranen mit Molekularsiebeigenschaften typische Permeationsreihenfolge (vgl. Abbildung 93a-b). Allerdings liegen alle Permeationsraten der beiden Membranen unter $5\cdot 10^{-09} \text{ mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{Pa}^{-1}$ und sind mit den Werten der $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ -Membranen vergleichbar. Hinsichtlich CO_2 und N_2 wurden keine bzw. sehr geringe Permeationen ermittelt. Auch in diesem Fall wies die Sorptionsisotherme der N_2 , 77 K-Physisorptionsmessung an dem bei 500 °C kalzinierten $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ -Sol-Gel-Pulver (vgl. Kapitel 4.4.2.3) darauf hin, dass die Porenöffnungen für das Adsorptiv N_2 zu klein bzw. das Material dicht sein könnten.

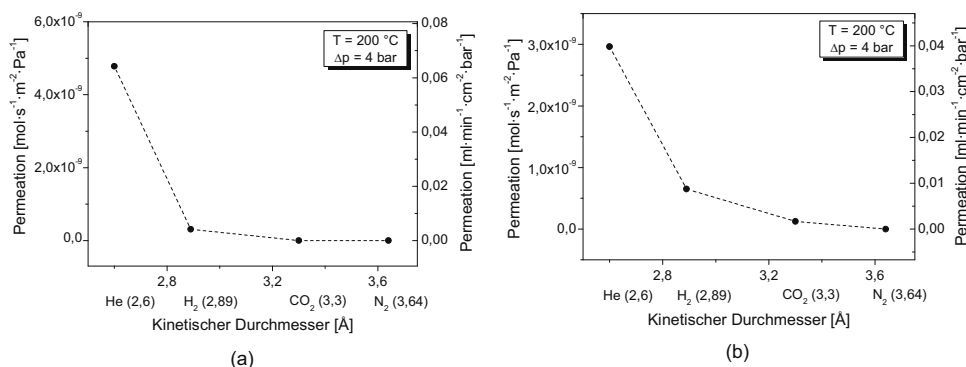


Abbildung 93: Ergebnisgraphen der Einzelgasmessungen an Gasseparationsmembranen mit bei (a) 500 und (b) 800 °C kalzinierten $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ -Funktionsschicht.

Aufgrund der CO_2 - bzw. N_2 -Permeationen liegen die entsprechenden Trennungen teilweise bei 100 %, jedoch ist auch diese Membran aufgrund der geringen He- und H_2 -Permeationen nicht für die Kraftwerksapplikation einsetzbar.

Tabelle 25: Zusammenfassung der Permeationsraten und Permselectivitäten von Gasseparationsmembranen mit bei 500 bzw. 800 °C kalzinierten $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ -Funktionsschichten.

	T_{Kalz} [°C]	T [°C]	Δp [bar]	Permeationen [$\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{Pa}^{-1}$]				Permselectivitäten		
				He	H_2	CO_2	N_2	He/ N_2	H_2/N_2	H_2/CO_2
TS_1	500	200	4	$4,78\cdot 10^{-09}$	$3,08\cdot 10^{-10}$	0	0	$\rightarrow \infty$	$\rightarrow \infty$	$\rightarrow \infty$
TS_2	800	200	4	$2,96\cdot 10^{-09}$	$6,52\cdot 10^{-10}$	$1,24\cdot 10^{-10}$	0	$\rightarrow \infty$	$\rightarrow \infty$	5,3

TS = $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$

4.4.4 Membranwärmebehandlung mittels Rapid Thermal Processing

Für die zukünftige Kommerzialisierung von Gasseparationsmembranen ist eine Anpassung der Wärmebehandlung aus Zeit- und Kostengründen nahezu unvermeidbar. Heizspannen von teilweise über 24 Stunden pro Schicht sind nicht vertretbar und müssen deutlich verkürzt werden. Dabei muss jedoch die Leistung der Membranen berücksichtigt werden.

Für die Untersuchung der Membranherstellung unter industriellem Aspekt wurden die SiO_2 -basierten Membranen mithilfe des Rapid Thermal Processings (schnelles thermisches Verfahren) bis zu einer Temperatur von 500 °C wärmebehandelt. Die keramische Substrateinheit aus $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Substrat und $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Zwischenschicht wurden standardmäßig vorbereitet. Nach der Fertigstellung der Membranen wurden diese über Einzelgasmessungen untersucht.

Die mittels RTP kalziierten Membranen wiesen trotz kurzer Heizdauer keine Anzeichen von unverbrannter Organik in Form von schwarzen Spuren auf. Die Oberflächen der Funktionsschichten waren eben und glänzend. Augenmerklich konnten keine Risse, Fehlstellen oder Abplatzungen festgestellt werden.

Die Ergebnisse der Einzelgasmessungen der RTP-SiO₂-Membranen sind in Abbildung 94 dargestellt und zeigen die Permeationen von He, H₂, CO₂ und N₂ in der für Molekularsiebung typischen Reihenfolge. Bei allen RTP-Membranen konnten keine CO₂- sowie N₂-Flüsse beobachtet werden. Die RTP-SiO₂-Membran besitzt die höchsten He- und H₂-Permeationsraten, nachfolgend die RTP-NiO- und RTP-Co₃O₄-SiO₂-Membranen. Die RTP-ZrO₂- und RTP-TiO₂-SiO₂-Membranen weisen dagegen wieder sehr niedrige Permeationen auf (vgl. Tabelle 26). Alle ermittelten Permeationswerte liegen innerhalb der Grenzen der entsprechenden Membranen, die standardmäßig wärmebehandelt wurden.

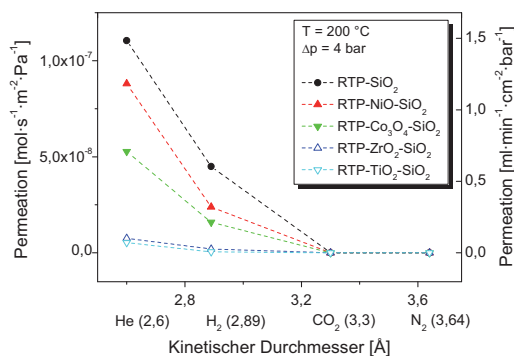


Abbildung 94: Permeationsergebnisse der Einzelgasmessungen mit RTP-SiO₂-Gasseparationsmembranen (500 °C).

Die dargestellten Ergebnisse belegen die sehr guten Leistungsdaten der RTP-SiO₂-Membranen hinsichtlich der Permeation und Selektivität unter Berücksichtigung der schnellen Aufheizrate und der kurzen Haltezeit. Die untersuchten Membranen besaßen einerseits He- und H₂-Permeationen, die mit diesen der Standardmembranen zu vergleichen sind. Andererseits wiesen sie weder CO₂- noch N₂-Durchflüsse auf und besitzen somit jeweils 100 %-Trennung gegenüber CO₂ und N₂ (vgl. Tabelle 26). Das Rapid Thermal Processing beeinflusst die Ausbildung der Funktionsschichten offensichtlich nicht negativ durch bspw. ausgeprägte Risse oder Abplatzungen, die sich nachteilig auf das Leistungsvermögen auswirken könnten.

Tabelle 26: Zusammenfassung der Permeationsraten und Permselectivitäten der RTP-SiO₂-Gasseparationsmembranen.

	T_{Kalz}	T	Δp	Permeationen [$\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{Pa}^{-1}$]				Permselectivitäten		
	[°C]	[°C]	[bar]	He	H ₂	CO ₂	N ₂	He/N ₂	H ₂ /N ₂	H ₂ /CO ₂
RTP-SiO ₂	500	200	4	$1,10\cdot 10^{-07}$	$4,50\cdot 10^{-08}$	0	0	$\rightarrow \infty$	$\rightarrow \infty$	$\rightarrow \infty$
RTP-NiO-SiO ₂	500	200	4	$8,80\cdot 10^{-08}$	$2,39\cdot 10^{-08}$	0	0	$\rightarrow \infty$	$\rightarrow \infty$	$\rightarrow \infty$
RTP-Co ₃ O ₄ -SiO ₂	500	200	4	$5,27\cdot 10^{-08}$	$1,59\cdot 10^{-08}$	0	0	$\rightarrow \infty$	$\rightarrow \infty$	$\rightarrow \infty$
RTP-ZrO ₂ -SiO ₂	500	200	4	$7,55\cdot 10^{-09}$	$1,98\cdot 10^{-09}$	0	0	$\rightarrow \infty$	$\rightarrow \infty$	$\rightarrow \infty$
RTP-TiO ₂ -SiO ₂	500	200	4	$5,29\cdot 10^{-09}$	$4,56\cdot 10^{-10}$	0	0	$\rightarrow \infty$	$\rightarrow \infty$	$\rightarrow \infty$

4.4.5 Zusammenfassung und weiterführende Diskussion

Aus der Literatur ist bekannt, dass mikroporöse SiO₂-Membranschichten eine exzellente Leistung hinsichtlich hoher Permeationsraten von kleineren Gasen wie He und H₂ sowie sehr guten Selektionseigenschaften gegenüber größeren Gasen wie CO₂ und N₂ zeigen. Allerdings neigt das reine SiO₂ unter hydrothermalen Bedingungen zur Degradation und Verdichtung aufgrund der katalytischen Kondensation mit Wasser bei hohen Temperaturen. Ein Ansatz zur Verbesserung der Beständigkeit von SiO₂-Membranen unter hydrothermalen Bedingungen besteht aus der Dotierung von metallischen Elementen sowie deren Oxidform. Im Rahmen dieser Arbeit wurden SiO₂-Sol-Gel-Membranmaterialien mit jeweils 20 Mol-% Ni, Co, Zr und Ti hergestellt und in Form der Sole und Xerogele/Pulver sowie als gestützte Funktionsschicht charakterisiert. Zur weiteren Stärkung der Struktur wurden die Funktionsschichten neben der standardmäßigen Wärmebehandlungstemperatur von 500 °C auch bei 800 °C kalziniert und untersucht.

Die Herstellung der SiO₂-basierten Materialien erfolgte über die Polymerroute des Sol-Gel-Verfahrens. Die Dotanden Ni und Co wurden in Form von Nitraten und Zr und Ti in Form von Alkoxid-Prekursoren eingesetzt. Aufgrund der unterschiedlichen chemischen Eigenschaften wurden die Herstellungsrezepturen angepasst. Die erfolgreiche Synthese des undotierten SiO₂ sowie aller dotierten SiO₂-Varianten führte zu stabilen, transparenten Solen mit engen, monomodalen Partikelgrößenverteilungen und einem Durchschnittswert zwischen 8 und 11,5 nm. Die Sole besitzen aufgrund der Nanopolymerisaten ein niedrig-viskoses Verhalten mit konstanten dynamischen Viskositäten um 1,4-1,5 mPa·s. Die erzielten Viskositätswerte sind für die spätere Auftragung von Schichten mit einer Dicke unter 100 nm von Bedeutung. Die N₂, 77 K-Physisorptionsmessungen an den bei 500 °C kalzinierten SiO₂-basierten Sol-Gel-Pulver ergaben, dass im Fall von SiO₂, ZrO₂-SiO₂ und TiO₂-SiO₂ die Poren zu klein für das Adsorptiv N₂ waren, so dass dieses nicht in die Poren eindringen konnte. An diesen Pulvern konnten keine Porenvolumina sowie Porositäten bestimmt werden. Dagegen wurden beim NiO-SiO₂-Pulver Mikroporen und beim Co₃O₄-SiO₂-Pulver überraschenderweise Mesoporen festgestellt. Röntgendiffraktometrie-

Untersuchungen an den bei 500 °C kalzinierten Sol-Gel-Pulvern zeigten, dass SiO₂ sowie TiO₂-SiO₂ in einer vollständig röntgenamorphen Phase vorliegen. NiO-SiO₂, Co₃O₄-SiO₂ und ZrO₂-SiO₂ besaßen neben dem röntgenamorphen SiO₂-Netzwerk die kristalline Oxidform des jeweiligen Dotanden. Dieser Befund konnte mithilfe von TEM-Untersuchungen an den Sol-Gel-Pulvern bestätigt werden. Die in der SiO₂-Matrix eingebetteten, kristallinen Teilchen besaßen eine Größe von 5-10 nm. Die Erhöhung der Kalzinierungstemperatur auf 800 °C ergab keine röntgenographische Änderung: die Pulver behielten ihr röntgenamorphes SiO₂-Netzwerk, und anhand der Beugungsreflexe der bereits erwähnten kristallinen Oxide konnten keine Modifikation beobachtet werden. Mithilfe der thermischen Analyse wurde gezeigt, dass die Organikkomponenten, die sich synthesebedingt in den Xerogelen befinden, bei einer Kalzinierungstemperatur von 500 °C nahezu vollständig ausgebrannt werden.

Die Auftragung der niedrig-viskosen SiO₂-basierten Solen auf den Al₂O₃-Substrateinheiten bestehend aus α -Al₂O₃-Substrat und γ -Al₂O₃-Zwischenschicht über das Tauchbeschichtungsverfahren erwies sich als geeignet. Alle Funktionsschichten konnten homogen und rissfrei aufgetragen werden. Die bei 500 °C kalzinierten Sol-Gel-Schichten wiesen in Abhängigkeit der abgeschiedenen Sole Schichtdicken von 50-150 nm auf. Die Oberfläche der TiO₂-SiO₂- und ZrO₂-SiO₂-Funktionsschichten zeigten bei niedriger sowie höchster Vergrößerung keinerlei augenscheinliche Defekte oder Auffälligkeiten. Bei der SiO₂-Funktionsschicht befanden sich in dem zweiten Schichtauftrag vereinzelt Mulden. Diese waren bei den NiO-SiO₂- und Co₃O₄-SiO₂-Schichten über die gesamte Fläche zu beobachten. Für diese Entnetzungsdomänen ist höchstwahrscheinlich der substratinduzierte, schichtdickenabhängige Autophobizitätseffekt verantwortlich. Dieser entsteht infolge der Wechselwirkung von polaren, teilhydrolysierten Polymerisaten, die sich an der Substratoberfläche sowie an der freien Fläche des Films ausrichten. Die Domänen befinden sich ausschließlich in der zweiten Funktionsschicht und besitzen (idealerweise) keinen negativen Einfluss auf die Funktionsweise der Gesamtmembranschicht. In den TEM-Untersuchungen der 500 °C kalzinierten SiO₂-basierten Funktionsschichten konnte jeweils die amorphe Phase und die Existenz der Dotanden mithilfe von EDX bestätigt werden. Jedoch wurden im Gegensatz zu den Sol-Gel-Pulvern keine kristallinen Oxidteilchen beobachtet. Die bei 800 °C kalzinierten SiO₂-basierten Funktionsschichten wiesen hinsichtlich Schichtqualität und -dicke keinerlei Veränderungen auf. Die Entnetzungsdomänen im zweiten Schichtauftrag der NiO-SiO₂- und Co₃O₄-SiO₂-Funktionsschicht besaßen infolge der Sinterung jeweils eine schlitzförmige Gestalt.

Zur Bestimmung der Leistungsdaten der Gastrennmembranen mit SiO₂-basierten Funktionsschichten (500 und 800 °C) wurden Einzelgasmessungen bei 21-200 °C, angepasstem Differenzdruck zwischen 1 und 4 bar mit den Messgasen He, H₂, CO₂ und N₂ durchgeführt. Alle vorgestellten Membranen zeigten temperaturabhängige Permeationsanstiege sowie eine abnehmende Reihenfolge der Permeationsraten von He, H₂, CO₂ und N₂ als Funktion des kinetischen Durchmessers. Dieses Verhalten bestätigt einen aktivierten Gasphasentransport und Rückhalteeigenschaften durch Molekularsiebung. Die Gastrennmembranen mit SiO₂-Funktions-

schicht (500 °C) wiesen keine oder nur geringe CO₂- und N₂-Durchflüsse auf. Die He- und H₂-Permeationen variierten innerhalb einer Größenordnung mit Maximalwerten von $F_{He, 200\text{ °C}} = 3,2 \cdot 10^{-07} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{Pa}^{-1}$ und $F_{H_2, 200\text{ °C}} = 1,6 \cdot 10^{-07} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{Pa}^{-1}$. Aufgrund von vollständiger Rückhaltung von CO₂ und N₂ sind Trennungen gegenüber CO₂ und N₂ von 100 % erreichbar. Die SiO₂-basierten Schichten sind jedoch für die Trennung des CO₂ von N₂ aufgrund der niedrigen Permeationsraten nicht verwendbar. Die Aktivierungsenergien der He- und H₂-Permeationen wurden auf $E_{A, He} = 4,7 \pm 0,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ und $E_{A, H_2} = 7,3 \pm 0,99 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ berechnet. Die Leistung der Gastrennmembranen mit NiO-SiO₂- bzw. Co₃O₄-SiO₂-Funktionsschichten war hinsichtlich der Permeationsraten und Permselectivitäten vergleichbar. In beiden Fällen wurden keine oder sehr geringe CO₂- und N₂-Durchflüsse gemessen. Die He-Permeationen beider Typen streuten innerhalb einer Größenordnung von 1-1,5 und erreichten Maximalwerte von $F_{He, 200\text{ °C}} = 3,5\text{-}5 \cdot 10^{-07} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{Pa}^{-1}$. Die H₂-Permeationen variierten innerhalb zwei Größenordnungen mit Höchstwerten von $F_{H_2, 200\text{ °C}} = 2,7\text{-}3,3 \cdot 10^{-07} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{Pa}^{-1}$. Die Trennung gegenüber N₂ betrug überwiegend 100 %, wohingegen sich die Permselectivitäten gegenüber CO₂ von 8 bis zu einer Trennung von 100 % erstreckten. Die geringen Werte sind mit hoher Wahrscheinlichkeit den Entnetzungsdomänen und den nicht überdeckten Fehlstellen zuzuschreiben, wodurch ungewollte CO₂-Flüsse entstehen. Das hohe Potential der NiO-SiO₂- und Co₃O₄-SiO₂-Funktionsschichten sticht jedoch durch die erreichbare 100 %-Trennung hervor. Die Aktivierungsenergien der Gastrennmembranen betragen $E_{A, He} = 9,5 \pm 0,27 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ und $E_{A, H_2} = 11,1 \pm 0,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ für den Fall mit NiO-SiO₂-Funktionsschicht und $E_{A, He} = 10,5 \pm 1,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ und $E_{A, H_2} = 10,6 \pm 0,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ für den Fall mit Co₃O₄-SiO₂-Funktionsschicht. Die Gastrennmembranen mit sowohl ZrO₂-SiO₂- als auch TiO₂-SiO₂-Funktionsschicht wiesen weder CO₂- noch N₂-Permeationen auf. Zusätzlich konnten keine bzw. sehr niedrige H₂-Durchflüsse detektiert werden. Auch die He-Permeationen waren mit Höchstwerten von $F_{He, 200\text{ °C}} = 4,78 \cdot 10^{-09} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{Pa}^{-1}$ um zwei Größenordnungen kleiner als die entsprechenden Permeationswerte der anderen SiO₂-basierten Gasseparationsmembranen.

Die Erhöhung der Kalzinierungstemperatur der SiO₂-basierten Funktionsschichten auf 800 °C bewirkte eine Verdichtung des SiO₂-Netzwerks infolge viskosen Fließens. Die Stabilisierung durch die einzelnen Dotierungen mit Ni, Co, Zr oder Ti hatte keinen Einfluss auf das Sinterungsverhalten. Die Einzelgasmessungen zeigten sowohl eine Rückhaltung von CO₂, N₂ und teilweise von H₂ sowie einen starken Rückgang der He-Permeationswerte.

Die Röntgenbeugungsuntersuchungen, die Physisorptionsmessungen sowie die Einzelgasmessungen deuten darauf hin, dass das Ti nicht als kristallines Oxid im SiO₂-Netzwerk vorliegt, sondern in die Matrix eingebaut wurde. Auch die Betrachtung des Ionenradius sowie der „Feldstärke nach Dietzel“ legen die Möglichkeit nahe, dass Ti in das Netzwerk verknüpft vorliegen könnte. (Hinweis: Die Voraussetzung für ein Kation zur Bildung eines Netzwerks besteht aus dem Besitz eines Ionenradius von höchstens $r = 0,055 \text{ nm}$ und einer Feldstärke nach Dietzel zwischen 1 und 2 [172].) Ti⁴⁺ besitzt eine Feldstärke von ca. 1,25 und damit Eigenschaften eines Netzbildners. Da Ti⁴⁺ im Vergleich zu Si⁴⁺ einen größeren Ionendurchmesser aufweist ($r_{Ti} =$

0,064 nm $>$ $r_{Si} = 0,039$), ist im Fall des Einbaus ersichtlich, dass die Hohlräume des Netzwerks kleiner werden. Dies hat zur Folge, dass die Permeation auch von kleineren Gasen als N_2 wie in diesem Fall H_2 erschwert werden. Das Zr^{4+} besitzt ähnliche Eigenschaften, jedoch wird auch deutlich, dass es mit einem größeren Ionenradius von $r_{Zr} = 0,087$ nm und einer Feldstärke von 0,84 auch die Eigenschaften eines Netzwerkwandlers aufzeigt. Vermutlich werden sowohl Zr^{4+} -Ionen in das Netzwerk eingebaut als auch kristalline ZrO_2 -Teilchen separiert. Die Physisorptionsmessungen sowie die Einzelgasmessungen belegen die Verdichtung des Netzwerks durch die Rückhaltung von H_2 , CO_2 und N_2 . Das mehrwertige Ni ($Ni^{2+/3+}$) kristallisiert laut Röntgendiffraktometrie in einer NiO-ähnlichen Struktur, was auf Ni^{2+} -Ionen hindeutet. Diese besitzen einen Radius von 0,078 nm und eine Feldstärke von 0,55-0,61. Dies kategorisiert sie als Netzwerkwandler und erklärt das Auftreten als kristallines Oxid. Der mehrwertige Dotand $Co^{2+/3+}$ zeigt gleiches Auftreten wie das Ni, jedoch kristallisiert dies als $CoCo_2O_4$. Dieses Verhalten kann über den Ionenradius von Co^{2+} mit $r_{Co} = 0,082$ und der Feldstärke von 0,53-0,59 erklärt werden.

Zur Reduzierung der Herstellungsdauer konnten keramikgestützte, SiO_2 -basierte Funktionsschichten mithilfe des Rapid Thermal Processings erfolgreich wärmebehandelt werden. In einem kleinschrittig gestuften Heizzyklus wurde mit einer Aufheizrate von 60 K/s und einer Maximaltemperatur von 500 °C (5 min) die Wärmebehandlungsdauer auf unter eine Stunde herabgesetzt. Die He- und H_2 -Permeationswerte der einzelnen Gastrennmembranen mit SiO_2 -, $NiO-SiO_2$ -, $Co_3O_4-SiO_2$ -, ZrO_2-SiO_2 - und TiO_2-SiO_2 -Funktionsschichten lagen in der Größenordnung der entsprechenden, standardmäßig kalzinierten Membranen. Bei allen untersuchten Membranen konnten keine CO_2 - und N_2 -Durchflüsse detektiert werden, so dass die Permselektivitäten gegenüber CO_2 und N_2 eine Trennung von 100 % erreichten.

4.5 Übertragung von SiO_2 -basierten Funktionsschichten auf metallgestützte Trägereinheiten

4.5.1 Betrachtung der metallgestützten Trägereinheit

Der Aufbau der hybriden metall-keramischen Substrateinheit ist auf dem Schliffbild in Abbildung 95 dargestellt. Die mechanische Stabilität erhält die Membran durch das zwei Millimeter dicke metallische 316L-Substrat (1), das pulvermetallurgisch hergestellt wurde. Deutlich erkennbar sind die verhältnismäßig großen Poren zwischen den Partikeln. Die erste tauchbeschichtete 1.4845-Stahlzwischen-schicht (2) besitzt eine Schichtdicke von ca. 250-300 μm und reduziert die Porengröße der Membran auf ca. 1 μm . Durch diese makroporöse Suspensionsschicht wird die Oberflächenrauigkeit des Substrats sichtlich vermindert. Die zweite tauchbeschichtete Zwischenschicht aus 8YSZ (3) weist eine Schichtdicke von 20 μm und eine Porengröße von 80-100 nm auf. Die einzelnen Partikel und Poren sind in dieser Vergrößerung nicht zu erkennen. Die Oberflächenrauigkeit wird durch diese makroporöse Schicht weiterhin verringert, um für die nachfolgende $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Sol-Gel-Schicht optimale Abscheidungsbedingungen zu bieten.

Es wurden metallgestützte Membranen mit Funktionsschichten aus SiO_2 , NiO-SiO_2 und $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ hergestellt und mittels Einzelgasmessungen untersucht. REM-Untersuchungen zur Betrachtung des Schichtverbundes und der Oberflächenqualität der Funktionsschicht wurden an den Membranen mit SiO_2 - sowie NiO-SiO_2 -Funktionsschicht durchgeführt.

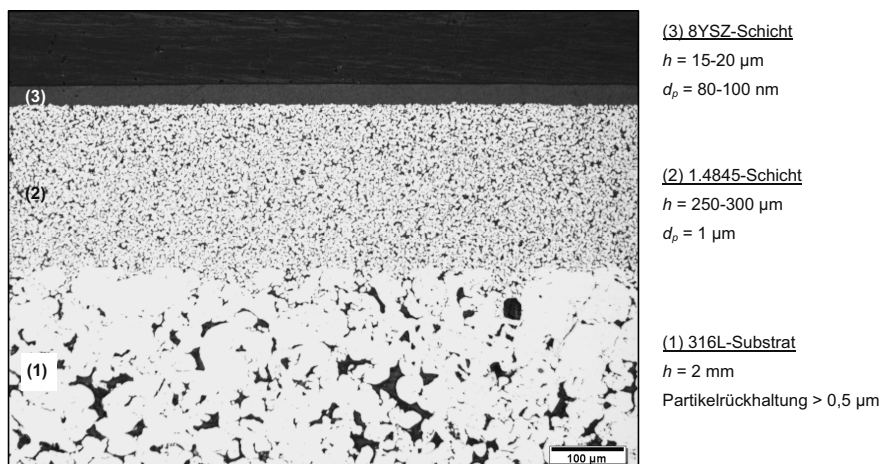


Abbildung 95: Schliffbild der verwendeten metallgestützten Substrateinheit bestehend aus (1) einem 316L-Substrat, (2) einer tauchbeschichteten makroporösen 1.4845-Schicht und (3) einer tauchbeschichteten makroporösen 8YSZ-Schicht.

4.5.2 Metallgestützte Gasseparationsmembranen

In Abbildung 96 sind die Zwischenschritte der Herstellung einer metallgestützten Gasseparationsmembran dargestellt. Die erste und zweite Zwischenschicht aus 1.4845-Stahl und 8YSZ wurden über manuelle, vertikale Tauchbeschichtung aufgebracht und unter Argon geheizt. Im direkten Vergleich der beiden Suspensionsschichten werden die stufenweise Glättung der Oberfläche sowie die damit verbundene Verbesserung der Oberflächenqualität sichtbar. Die $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ - und die SiO_2 -basierte Sol-Gel-Schichten wurden über das horizontale Tauchbeschichtungsverfahren mithilfe eines Beschichtungsgeräts aufgetragen. Die Verwendung einer automatischen Beschichtungshilfe ist für die homogene Abscheidung dieser dünnen Schichten erforderlich. Die Farbänderung von blau ins bräunliche erfolgt bei der Wärmebehandlung der Sol-Gel-Schichten unter Luft. Da die Sol-Gel-Schichten transparent sind (vgl. die keramischen Membranen in Abbildung 69), tritt die Verfärbung in der Substrateinheit auf.

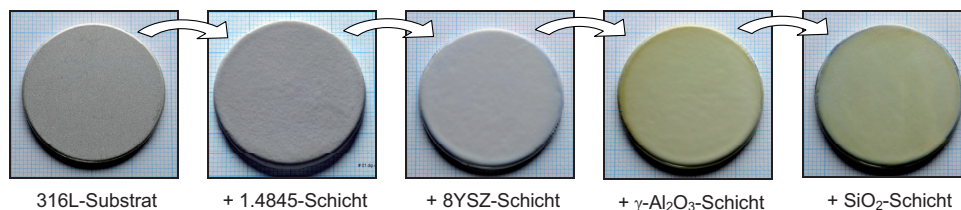


Abbildung 96: Alle Herstellungsschritte einer metallgestützten Gasseparationsmembran.

Der Schichtverbund einer vollständig hergestellten Gasseparationsmembran ist anhand der Bruchfläche in Abbildung 98 dargestellt. In diesem Gesamtüberblick werden die unterschiedlichen Dimensionen der Schichten und ihrer Partikel deutlich. In dieser Vergrößerung ist die Funktionsschicht aufgrund ihrer geringen Schichtdicke von unter 50 nm allerdings nicht zu erkennen.

Die Betrachtung der einzelnen Schichtkomponenten der Membran erfolgt anhand Abbildung 97. Die REM-Aufnahme der Bruchfläche in Abbildung 97a zeigt die erste 1.4845-Zwischenschicht mit geschätzten 3-4 μm großen Partikeln. Die Schicht ist mit 250-300 μm ausreichend dick, um die Topographie des Substrats zu überdecken und die Oberfläche für die darauf folgenden dünnen Schichten zu glätten. Die in Abbildung 97b dargestellte zweite 8YSZ-Zwischenschicht weist Partikel in der Größenordnung um 200-300 nm auf. Mit einer Schichtdicke von ca. 15 μm wird die Oberflächenrauigkeit weiter reduziert. Die Sol-Gel-Zwischenschicht aus kolloidalen $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Partikeln ist in Abbildung 97c zu erkennen. In dieser Vergrößerung sind die Dimensionen der Partikel schwer bestimmbar. Die Schicht, die sich aus drei kombinierten Herstellungszyklen bestehend aus Beschichtung und Wärmebehandlung zusammensetzt, weist eine Dicke von 3 μm auf und mindert um ein Weiteres die Oberflächenrauigkeit der Membran. Die SiO_2 -Funktionsschicht ist bei sehr hoher Vergrößerung in Abbildung 97d zu erkennen. Sie überdeckt

mit einer Dicke von ca. 25-30 nm die $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Zwischenschicht, deren kolloidale Partikeln in dieser Aufnahme auf 15-30 nm gesichtet werden. Die Partikel der SiO_2 -Schicht sind dagegen nicht identifizierbar. Dank der graduellen Reduzierung der Oberflächenrauigkeit und Verringerung der Porengrößen pro Schicht konnte die sehr dünne Funktionsschicht homogen abgeschieden werden.

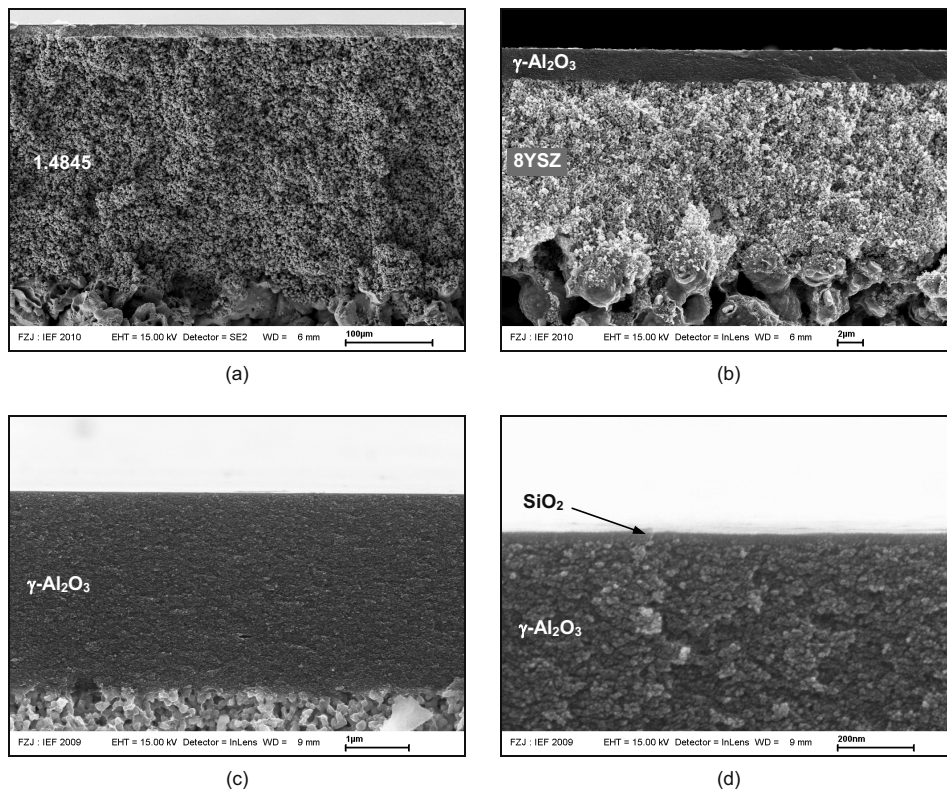


Abbildung 97: Eine metallgestützte Gasseparationsmembran besitzt auf dem metallischen 316L-Substrat eine (a) makroporöse, 250-300 µm dicke 1.4845-Schicht, eine (b) makroporöse, 15 µm dicke 8YSZ-Schicht, eine (c) mesoporöse, 3 µm dicke $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Sol-Gel-Schicht und eine (d) mikroporöse, 25-30 nm dicke SiO_2 -basierte Funktionsschicht.

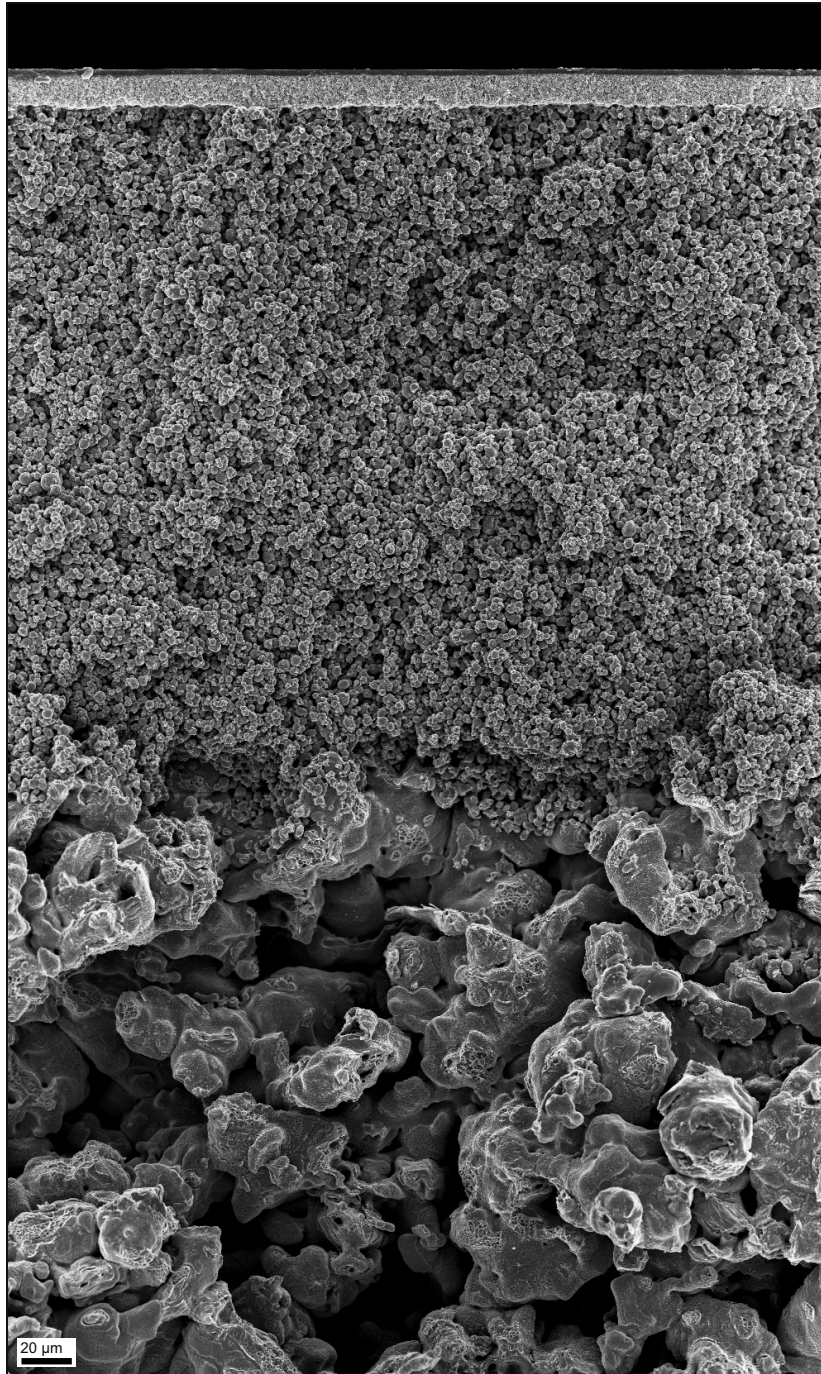


Abbildung 98: Schichtverbund einer hybriden metallisch-keramischen Gasseparationsmembran.

Die Oberflächen der SiO_2 - und NiO-SiO_2 -Funktionsschicht besitzen analog zu den entsprechenden Beschichtungen auf keramischen Al_2O_3 -Substrateinheiten unterschiedliches Aussehen. Die SiO_2 -Funktionsschicht weist bei niedriger sowie hoher Vergrößerung eine homogene Oberfläche auf (vgl. Abbildung 99a-b). Risse, Defekte oder Fehlstellen konnten nicht festgestellt werden.

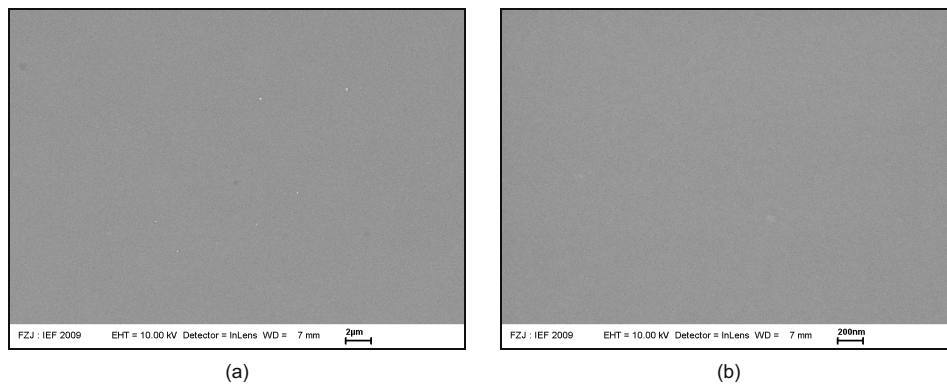


Abbildung 99: REM-Oberflächenaufnahmen der SiO_2 -Funktionsschicht einer metallgestützten Gasseparationsmembran bei niedriger (a) und hoher (b) Vergrößerung.

Die Oberfläche der NiO-SiO_2 -Funktionsschicht besitzt hingegen bei niedriger Vergrößerung (vgl. Abbildung 100a) helle und dunkle Bereiche. In Abbildung 100b werden diese exemplarisch unterteilt und auf die vergrößerten REM-Aufnahmen in Abbildung 100c-d und e-f hingewiesen. Ein in Abbildung 100c-d dargestellter dunkler Bereich weist bei niedriger und hoher Vergrößerung eine glatte Fläche ohne Auffälligkeiten auf. Demgegenüber besteht das helle Gebiet in Abbildung 100e-f aus zahlreichen Mulden, die sich bereits bei der Untersuchung der NiO- und $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ -Funktionsschichten als Vertiefungen infolge von Entnetzungen herausgestellt haben. Den hellen Schimmer erhält dieser Bereich durch die weiß erscheinenden Ränder der Domänen. Eine Erklärung für die verschiedenen Gebiete lässt sich ggf. in der unterschiedlichen Dicken der Bereiche finden. Wie in Kapitel 4.4.3.1 bereits diskutiert wurde, ist das Auftreten der Entnetzungsdomänen von der Schichtdicke abhängig. Mit zunehmender Dicke nehmen die Vertiefungen ab, so dass eine homogene Schicht resultiert. Da die Membranoberfläche nicht planpoliert ist, besitzt die Oberfläche eine gewisse Welligkeit. In den Tälern befindet sich mehr Schichtmaterial als auf den Kuppen, so dass in den Bereichen mit einer dickeren Schicht keine Entnetzung aufreten kann. Dagegen bilden sich an den Stellen, wo eine kritische Schichtdicke unterschritten wurde, Entnetzungsdomänen.

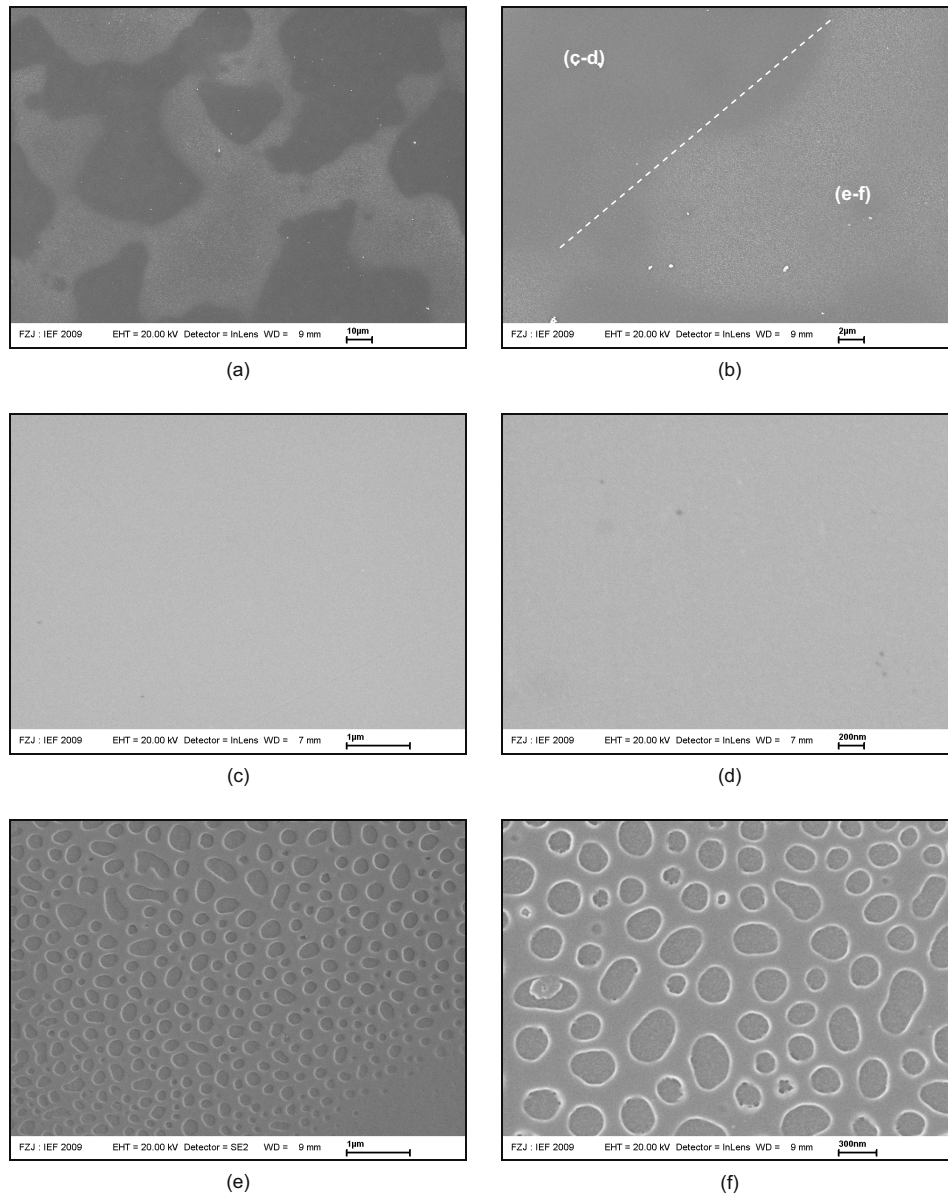


Abbildung 100: REM-Aufnahmen der Oberfläche der metallgestützten Gasseparationsmembran mit NiO-SiO_2 -Funktionsschicht: In der Übersicht (a)-(b) sind dunkle sowie helle Bereich zu erkennen; in der Detailaufnahme eines dunklen Bereichs in (c)-(d) sind keine Auffälligkeiten zu beobachten. Die Detailaufnahme eines hellen Bereichs in (e)-(f) zeigt Entnetzungsdomänen.

4.5.3 Einzelgasmessungen

Die Bestimmung der Permeationsraten und Permselectivitäten der metallgestützten Gasseparationsmembranen mit einer SiO_2 -, NiO-SiO_2 - bzw. $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ -Funktionsschicht erfolgte mithilfe von Einzelgasmessungen von He , H_2 , CO_2 und N_2 bei der Messtemperatur von $200\text{ }^\circ\text{C}$.

Die Ergebnisse der Einzelgasmessung der untersuchten Membranen in Abbildung 101a-c zeigen, dass die Permeationen der Messgase in Abhängigkeit der kinetischen Durchmesser ($F_{\text{He}} > F_{\text{H}_2} > F_{\text{CO}_2} > F_{\text{N}_2}$) abnehmen. Die He - bzw. H_2 -Permeationen der SiO_2 - und NiO-SiO_2 -Membranen liegen im Bereich zwischen $1,3 \cdot 10^{-6}$ und $2,1 \cdot 10^{-7}$ bzw. $5,2 \cdot 10^{-8}$ und $8,85 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{Pa}^{-1}$ und sind somit mit den Permeationswerten der entsprechenden keramikgestützten Membranen vergleichbar (vgl. Tabelle 27). Die geringen CO_2 - und N_2 -Permeationen dieser Membranen deuten auf nahezu defektfreie Membranen hin. Die Permselectivitäten von He/N_2 und H_2/CO_2 liegen im Fall von SiO_2 bei > 10000 und 50 bzw. im Fall von NiO-SiO_2 bei 120 und 35 .

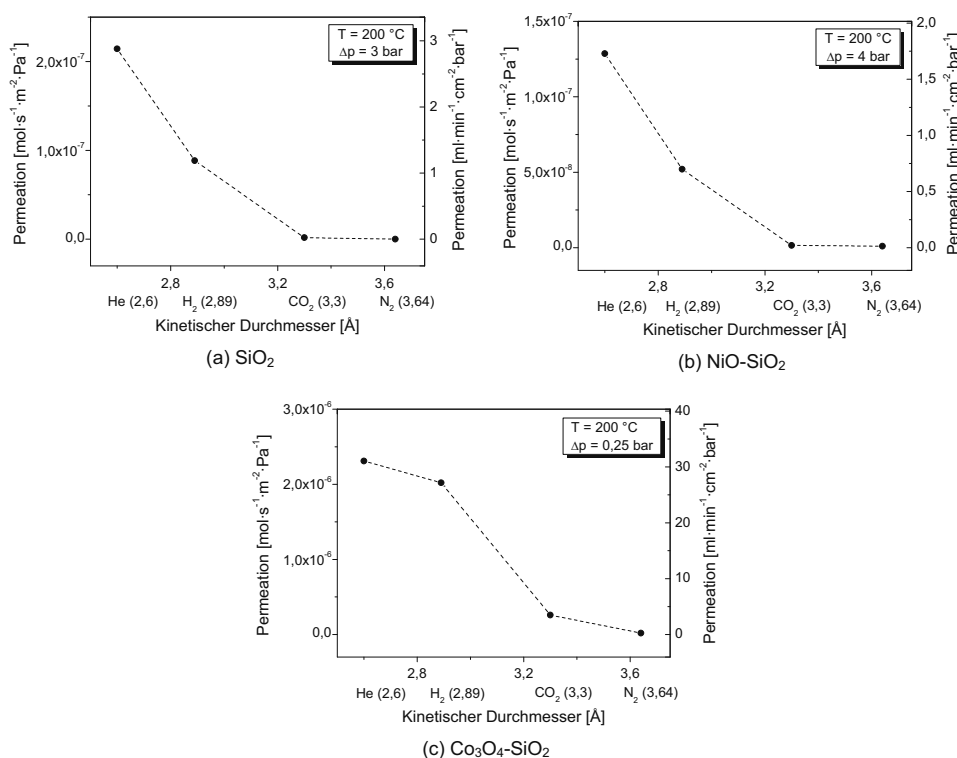


Abbildung 101: Permeationsergebnisse von metallgestützten Gasseparationsmembranen mit (a) SiO_2 -Funktionsschicht, (b) NiO-SiO_2 -Funktionsschicht und (c) $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ -Funktionsschicht.

Alle Permeationen der $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ -Membran sind höher, was auf eine stärker defektbehaftete Membran (z.B. aufgrund der unvollständigen Schichtbedeckung infolge der Entnetzung) hinweist. Die Permselektivitäten von He/N_2 und H_2/N_2 betragen jedoch immer noch 128 bzw. 112.

Tabelle 27: Zusammenfassung der Permeationsraten und Permselektivitäten der metallgestützten Gasseparationsmembranen mit SiO_2 -, NiO-SiO_2 und $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ -Funktionsschicht.

	T_{Kalz} [°C]	T [°C]	Δp [bar]	Permeationen [$\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{Pa}^{-1}$]				Permselektivitäten		
				He	H_2	CO_2	N_2	He/N_2	H_2/N_2	H_2/CO_2
SiO_2	500	200	3	$2,14\cdot 10^{-07}$	$8,85\cdot 10^{-08}$	$1,75\cdot 10^{-09}$	$1,58\cdot 10^{-11}$	13565	5600	50,7
NiO-SiO_2	500	200	4	$1,29\cdot 10^{-07}$	$5,20\cdot 10^{-08}$	$1,48\cdot 10^{-09}$	$1,07\cdot 10^{-09}$	121	48,9	35,1
$\text{Co}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$	500	200	0,25	$2,31\cdot 10^{-06}$	$2,02\cdot 10^{-06}$	$2,61\cdot 10^{-07}$	$1,80\cdot 10^{-08}$	128	112	7,8

5 Schlussfolgerung

Die Emissionen von CO_2 , die bei der Verbrennung von fossilen Brennstoffen in Kraftwerken gebildet werden, tragen nach derzeitigem Standpunkt zur Klimaerwärmung bei. Die Membrantechnologie wird derzeit als kurz- bis mittelfristig realisierbares Ziel für die Abtrennung von CO_2 in fossilen Kraftwerken intensiv diskutiert. Diese Technologie kann in Post-Combustion-Prozessen, Pre-Combustion-Prozessen sowie Oxyfuel-Combustion-Prozessen integriert werden. In Pre-Combustion-Prozessen besitzen mikroporöse Gasseparationsmembranen aussichtsreiches Potential zur Trennung von H_2/CO_2 im Synthesegasstrom.

Das METPORE-Projekt verfolgt das Ziel, metallgestützte Gasseparationsmembranen für die CO_2 -Trennung zu entwickeln. Die metallische Trägerstruktur bietet den Vorteil der hohen mechanischen Stabilität sowie der einfachen Verbindung von Membranen zu Modulen durch Fügeverfahren wie Löten und Schweißen. Ziel dieser Arbeit war die Herstellung und Charakterisierung von mikroporösen Membranfunktionsschichten für die CO_2 -Abtrennung sowie die Übertragung der Schichten auf metallgestützte Trägereinheiten.

Der erste Schwerpunkt lag auf der Herstellung von mikroporösem $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ -Membranmaterial über das Sol-Gel-Verfahren, auf der Abscheidung von dünnen Funktionsschichten auf keramischen Trägern mittels Tauchbeschichtung sowie auf der Ermittlung der Leistungsdaten der hergestellten Membranen. Im ersten Untersuchungsschritt erwies sich $\text{Ti}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ bei der Bestimmung der Porencharakteristik sowie der Gefügeeigenschaften als aussichtsreich für mikroporöses Material. $\text{Ti}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ behielt die Mikroporosität bis zu einer Kalzinierungstemperatur von 500 °C und wandelte bei ca. 675 °C von der amorphen Phase in das kristalline TiZrO_4 um. Im zweiten Untersuchungsschritt zeigten sich im Rahmen von Beschichtungsversuchen die Soleigenschaften wie Partikelgrößenverteilung und Viskosität aller $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ -Sole als geeignet für die Abscheidung von rissfreien Schichten mit einer Dicke unter 100 nm. Die Sol-Gel-Schichten wiesen eine homogene Oberfläche sowie eine vollständige Bedeckung auf. Die im letzten Schritt ermittelten Leistungsdaten zeigten, dass die Membranen mit $\text{Ti}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ - und ZrO_2 -Funktionsschichten, die bei 500 °C wärmebehandelt wurden, nahezu dicht waren und keine Permselektivitäten über der theoretischen Knudsen-Selektivität besaßen. Als möglicher Verantwortlicher für die geringen Leistungsdaten konnte der Reaktionshemmer Diethanolamin, das eine wichtige Rolle in Bezug auf die Hydrolyse- und Kondensationsgeschwindigkeit während der Sol-Synthese spielt, ausgeschlossen werden. Es konnte herausgearbeitet werden, dass im Fall der Zusammensetzung $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2 = 1/1$ keinen signifikanten Einfluss auf die Porencharakteristik und die Membranleistung hatte. Vielmehr wird davon ausgegangen, dass die Verbindungen des $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ -Systems nicht imstande sind, ein gasdurchlässiges Netzwerk wie bspw. das amorphe SiO_2 zu bilden. Dies wird durch die Verifizierung der Bedingungen zur Netzwerkbildung für den Fall des $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ -Systems untermauert. Insgesamt konnte durch die vorliegende Arbeit gezeigt werden, dass die $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ -Sol-Gel-Funktionsschichten in dieser

Form für Gasseparationsanwendungen aufgrund der geringen Leistung hinsichtlich Permeation und Permselectivität nicht geeignet sind.

Der zweite Schwerpunkt lag auf der Herstellung von mikroporösen, stabilisierten SiO_2 -Membranmaterialien über das Sol-Gel-Verfahren, auf der Auftragung von dünnen Funktionsschichten auf keramischen Trägern mittels Tauchbeschichtung sowie auf der Bestimmung der Leistungsdaten der hergestellten Membranen. Zur Erhöhung der Stabilität von SiO_2 , das unter hydrothermalen Bedingungen zur Degradation neigt, wurde dem SiO_2 während der Synthese jeweils Ni, Co, Zr und Ti in einem molaren Verhältnis von $\text{Si}/M_{\text{M}} = \text{Ni, Co, Zr, Ti} = 80/20$ hinzugegeben. Als weitere Steigerung der Stabilität wurde die Erhöhung der Kalzinierungstemperatur der Membranschichten von standardmäßig 500 auf 800 °C untersucht. Im ersten Untersuchungsschritt wurde die Herstellung der stabilen SiO_2 -basierten Polymersolen gezeigt und die Gefüge- sowie Poreneigenschaften der SiO_2 -, NiO-SiO_2 -, $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ -, $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ - und $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ -Pulver vorgestellt. Im zweiten Untersuchungsschritt wurden die synthetisierten Sole erfolgreich auf keramische Träger aufgetragen. Die abgeschiedenen Funktionsschichten wiesen eine rissfreie Oberfläche auf und besaßen eine Schichtdicke bis zu 150 nm. Bei der SiO_2 -Schicht (500 °C) wurden partiell auftretende Vertiefungen festgestellt, die bei den NiO-SiO_2 - und $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ -Schichten (500 °C) über die gesamte Oberfläche verteilt beobachtet werden konnten. Diese wurden dem Autophobizitätseffekt zugeschrieben. Die Vertiefungen wiesen keinen signifikanten negativen Einfluss auf die jeweilige Membranleistung auf, da die erste Lage der Funktionsschichten flächendeckend aufgetragen wurde. Dennoch müssen weitere Untersuchungen unternommen werden, diese zu vermeiden, da sie Schwachstellen in der Funktionsschicht darstellen und zu Schichtfehlern führen können. Im dritten Untersuchungsschritt zeigten die ermittelten Leistungsdaten der Membranen mit NiO-SiO_2 - und $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ -Schichten (500 °C) u.a. eine sehr gute H_2/CO_2 -Trennung bis zu 100 % und bestätigten das hohe Potential für die Anwendung als Gasseparationsmembranen für die Trennung von H_2 und CO_2 . Geringe CO_2 -Durchflüsse, die höchstwahrscheinlich von kleinen Defekten wie bspw. von Entnetzungsdomänen herrühren, können allerdings die H_2/CO_2 -Permselectivität auf ca. 8 reduzieren. Die H_2 -Permeationsraten der Membranen mit NiO-SiO_2 - und $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ -Funktionsschichten (500 °C) lagen in der Größenordnung von $F_{\text{H}_2, 200\text{ °C}} = 3,91 \cdot 10^{-09}$ – $1,33 \cdot 10^{-07} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{Pa}^{-1}$. Für die Trennung des CO_2 von N_2 sind diese Schichten nicht einsetzbar. Zur Erhöhung der Reproduzierbarkeit sind weitere Verbesserungsschritte in der Membranherstellung erforderlich. Die Erhöhung der Kalzinierungstemperatur der SiO_2 -basierten Membranfunktionsschichten von 500 auf 800 °C führte zu einer Verdichtung des SiO_2 , die durch die Dotanden nicht verzögert werden konnte.

In einer zusätzlichen Untersuchung konnten zur Reduzierung der Herstellungsdauer keramikgestützte SiO_2 -basierte Funktionsschichten mithilfe des Rapid Thermal Processings hergestellt werden. Die He- und H_2 -Permeationswerte der einzelnen Gastrennmembranen mit SiO_2 -, NiO-SiO_2 -, $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ -, $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ - und $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ -Funktionsschichten lagen in der Größenordnung der entsprechenden, standardmäßig geheizten (500 °C) Membranen. Alle

untersuchten Membranen wiesen keine CO₂- und N₂-Durchflüsse auf, so dass die Permselektivitäten gegenüber CO₂ und N₂ eine Trennung von 100 % erreichten.

Der dritte Schwerpunkt lag in der Übertragung von Membranfunktionsschichten auf metallgestützte Trägereinheiten. Für die Herstellung dieser Gasseparationsmembranen wurden die SiO₂-, die NiO-SiO₂ sowie die Co₃O₄-SiO₂-Funktionsschicht, die zuvor auf Keramiksubstraten sehr gute Membranleistungen gezeigt haben, ausgewählt. Untersuchungen des Schichtaufbaus und der Oberfläche zeigten qualitativ hochwertige Gasseparationsmembranen. Die Leistungsdaten dieser metallgestützten Membranen bestätigten die erfolgreiche Herstellung der Zwischen- sowie Funktionsschichten. Die Membranen mit SiO₂- bzw. NiO-SiO₂-Funktionsschicht erreichten eine H₂/CO₂-Permselektivität von 50 bzw. 35 und wiesen eine H₂-Permeation von $F_{H_2, 200\text{ °C}} = 5,2\text{--}8,85 \cdot 10^{-07} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{Pa}^{-1}$ auf. In weiteren Untersuchungen soll die Reproduzierbarkeit überprüft und die Übertragung der Membranschichten auf metallgestützte Tubularsubstrate unternommen werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Stabilitätstests anhand der TiO₂/ZrO₂- und SiO₂-basierten Sol-Gel-Pulvern begonnen. Die Pulverproben wurden unter Bedingungen eines Pre-Combustion-Prozesses bei der Fa. SIEMENS ausgelagert. Aufgrund des begrenzten Zeitrahmens der Doktorarbeit konnten die Ergebnisse nicht mehr in die Arbeit integriert werden.

Literatur

- [1] C. Song, *Global challenges and strategies for control, conversion and utilization of CO₂ for sustainable development involving energy, catalysis, adsorption and chemical processing*, Catalysis Today – Proceedings of the 8th International Conference on Carbon Dioxide Utilization, Band 115, Nr. 1-4 (2006), S. 2-32.
- [2] International Energy Agency, *World Energy Outlook 2009*, Paris (2009).
- [3] K. Brands, *Entwicklung und Charakterisierung eines metallischen Substrats für nanostrukturierte, keramische Gastrennmembranen*, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum (2010).
- [4] Energiläget (The Energy Situation), Swedish National Energy Administration, Publication ET 18:2002 (2002).
- [5] D. A. Voormeij and G. J. Simandl, *Geological, Ocean, and Mineral CO₂ Sequestration Options: A Technical Review*, Options for sequestration of CO₂ from major stationary point sources – Greenhouse Gas Control Technologies 7, Band 31, Nr. 1 (2004), S. 11-22.
- [6] R. Bredesen, K. Jordal and O. Bolland, *High-temperature membranes in power generation with CO₂ capture*, Chemical Engineering and Processing (Special Issue on Membrane Reactors), Band 43, Nr. 9 (2004), S. 1129-1158.
- [7] R. Carapellucci and A. Milazzo, *Membrane systems for CO₂ capture and their integration with gas turbine plants*, Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Professional Engineering Publishing, 2003, S. 505-517.
- [8] J. Houghton, G. Jenkins and J. Ephraums, *Climate change 1990: the IPCC scientific assessment*, Cambridge University Press, Cambridge (1990).
- [9] J. Houghton, B. Callander and S. Varney, *The Supplementary Report to the IPCC Scientific Assessment*, Cambridge University Press, Cambridge (1992).
- [10] A. Basu, J. Akhtar, M. H. Rahman and M. R. Islam, *A Review of Separation of Gases Using Membrane Systems*, Petroleum Science and Technology, Band 22 (2004), S. 1343-1368.
- [11] S. Donner and D. Lübbert, *Kohlendioxid-arme kraftwerke*, Deutscher Bundestag - Wissenschaftliche Dienste (2006).
- [12] K. Riahi, E. S. Rubin and L. Schrattenholzer, *Prospects for carbon capture and sequestration technologies assuming their technological learning*, Energy 6th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, Band 29, Nr. 9-10 (2004), S. 1309-1318.
- [13] E. S. Rubin, C. Chen and A. B. Rao, *Cost and performance of fossil fuel power plants with CO₂ capture and storage*, Energy Policy, Band 35, Nr. 9 (2007), S. 4444-4454.
- [14] K. M. Sheps, M. D. Max, J. P. Osegovic, S. R. Tatro and L. A. Brazel, *A case for deep-ocean CO₂ sequestration*, Energy Procedia – Greenhouse Gas Control Technologies 9, Proceedings of the 9th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies (GHGT-9), 2009, S. 4961-4968.
- [15] D. A. Voormeij, *Geological, ocean, and mineral CO₂ sequestration options: A technical review*, Geoscience Canada, Band 31, Nr. 1 (2004), S. 11-22.

- [16] H. Herzog and D. Golomb, *Carbon Capture and Storage from Fossil Fuel Use*, Encyclopedia of Energy, Band 1 (2004), S. 277-287.
- [17] G. Centi and S. Perathoner, *Opportunities and prospects in the chemical recycling of carbon dioxide to fuels*, Catalysis Today – Special Issue of the 10th International Conference on CO₂ Utilization, Band 148, Nr. 3-4 (2009), S. 191-205.
- [18] D. Graham-Rowe, *Lets hear it for CO₂*, The New Scientist, Band 197, Nr. 2645 (2008), S. 32-34.
- [19] S. K. Ritter, *What Can We Do With Carbon Dioxide?*, Chemical and Engineering News, Band 85, Nr. 18 (2007), S. 11-12, 14-17.
- [20] R. C. Ferguson, C. Nichols, T. V. Leeuwen and V. A. Kuuskraa, *Storing CO₂ with enhanced oil recovery*, Energy Procedia – Greenhouse Gas Control Technologies 9, Proceedings of the 9th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies (GHGT-9), 2008, S. 1989-1996.
- [21] A. T. F. S. Gaspar Ravagnani, E. L. Ligerio and S. B. Suslick, *CO₂ sequestration through enhanced oil recovery in a mature oil field*, Journal of Petroleum Science and Engineering, Band 65, Nr. 3-4 (2009), S. 129-138.
- [22] M. Packer, *Algal capture of carbon dioxide; biomass generation as a tool for greenhouse gas mitigation with reference to New Zealand energy strategy and policy*, Energy Policy – New Zealand Energy Strategy, Band 37, Nr. 9 (2009), S. 3428-3437.
- [23] S. Brown, J. Sathaye, M. Cannell, P. Kauppi, P. Burschel, A. Grainger, J. Heuvelink, R. Leemans, P. Moura Costa, M. Pinard, S. Nilsson, W. Schopfhauser, R. Sedjo, N. Singh, M. Trexler and J. van Minnen, *Management of forests for mitigation of Greenhouse gas emissions*, in: *Climate change 1995: impacts, adaptations and mitigation of climate change: scientific-technical analyses. Contribution of working group II to the second assessment report of the intergovernmental panel on climate change*, R. T. Watson, M. C. Zinyowera and R. H. Moss (Hrsg.), Cambridge University Press, Cambridge (1996), S. 773-797.
- [24] B. Schlamadinger and G. Marland, *The role of forest and bioenergy strategies in the global carbon cycle*, Biomass & Bioenergy, Band 10, Nr. 5-6 (1996), S. 275-300.
- [25] T. F. Wall, *Combustion processes for carbon capture*, Proceedings of the Combustion Institute, Band 31, Nr. 1 (2007), S. 31-47.
- [26] G. Göttlicher, *Entwicklungsmöglichkeiten der CO₂-Rückhaltung in Kraftwerken aus thermodynamischer Sicht*, Chemie Ingenieur Technik, Band 78, Nr. 4 (2006), S. 407-415.
- [27] J. D. Figueroa, T. Fout, S. Plasynski, H. McIlvried and R. D. Srivastava, *Advances in CO₂ capture technology – The U.S. Department of Energy's Carbon Sequestration Program*, International Journal of Greenhouse Gas Control, Band 2, Nr. 1 (2008), S. 9-20.
- [28] P. H. M. Feron and C. A. Hendriks, *CO₂ capture process principles and costs*, Oil & Gas Science and Technology, Band 60 (2005), S. 451-459.
- [29] DOE - U. S. Department of Energy, *Carbon Capture Research*, Office of Fossil Energy, Washington, D.C (2005).
- [30] K. Theiss, R. Maaß, L. Plass, A. Kather and R. Pruschek, *CO₂-Reduktions-Technologien Forschungs- und Entwicklungskonzept für emissionsarme fossil befeuerte Kraftwerke*, Cooretec (2003).

-
- [31] D. Aaron and C. Tsouris, *Separation of CO₂ from Flue Gas: A Review*, Separation Science & Technology, Band 40, Nr. 1-3 (2005), S. 321-348.
- [32] H. J. Herzog, *What Future for Carbon Capture and Sequestration?*, Environmental Science & Technology, Band 35, Nr. 7 (2001), S. 148A-153A.
- [33] M. Mulder, *Basic Principles of Membrane Technology*, Kluwer Academic Publisher, Dordrecht, The Netherlands (1996).
- [34] A.J. Burggraaf, *Important characteristics of inorganic membranes*, in: *Fundamentals of Inorganic Membrane Science and Technology*, A.J. Burggraaf and L. Cot (Hrsg.) (1996).
- [35] H. P. Hsieh, *Membranes and Membrane Processes*, in: *Inorganic membranes for separation and reactions*, Elsevier Science B.V., New York, Band 3 (1996), S. 1-13.
- [36] A. J. Burggraaf and L. Cot, *Transport and separation properties of membranes with gases and vapours*, in: *Fundamentals of Inorganic Membrane Science and Technology*, A. J. Burggraaf and L. Cot (Hrsg.) (1996), S. 331-434.
- [37] H. P. Hsieh, *Gas-phase and non-traditional separation applications*, in: *Inorganic membranes for separation and reactions*, Elsevier Science B.V., New York, Band 3 (1996), S. 249-297.
- [38] K. Li, *Transport and Separation of Gases in Porous Ceramic Membranes*, in: *Ceramic Membranes for Separation and Reaction*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester (2007), S. 97-134.
- [39] J. Rouquerol, D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. M. Haynes, N. Pernicone, J. D. F. Ramsay, K. S. W. Sing and K. K. Unger, *Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report)*, Pure Appl. Chem., Band 66 (1994), S. 1739-1758.
- [40] A. J. Burggraaf and L. Cot, *General Overview, Trend and Prospects*, in: *Fundamentals of Inorganic Membrane Science and Technology*, A. J. Burggraaf and L. Cot (Hrsg.) (1996), S. 1-20.
- [41] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquérol and T. Siemieniowska, *Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity*, Pure & Applied Chemistry, Band 57 (1985), S. 603-619.
- [42] T. Melin and R. Rautenbach, *Membranprozesse – Triebkräfte und Transportwiderstände*, in: *Membranverfahren*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (2007), S. 1-17.
- [43] T. Melin and R. Rautenbach, *Gas permeation*, in: *Membranverfahren*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (2007), S. 447-504.
- [44] A.J. Burggraaf and L. Cot, *Transport and separation properties of membranes with gases and vapours*, in: *Fundamentals of Inorganic Membrane Science and Technology*, A.J. Burggraaf and L. Cot (Hrsg.) (1996).
- [45] T. Melin and R. Rautenbach, *Modellierung des Stofftransportes in Membranen*, in: *Membranverfahren*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (2007), S. 71-116.
- [46] A. Ayral, A. Julbe, V. Rouessac, S. Roualdes and J. Durand, *Microporous Silica Membrane: Basic Principles and Recent Advances*, in: *Membrane Science and Technology*, Reyes Mallada and Miguel Menéndez (Hrsg.), Elsevier B.V., Band 13 (2008), S. 33-79.
-

- [47] D. W. Breck, *Adsorption by Dehydrated Zeolite Crystals*, in: *Zeolite Molecular Sieves – Structure, Chemistry, and Use*, John Wiley & Sons, Inc., New York (1974), S. 593-724.
- [48] R. M. de Vos and H. Verweij, *Improved performance of silica membranes for gas separation*, *Journal of Membrane Science*, Band 143, Nr. 1-2 (1998), S. 37-51.
- [49] R. S. A. de Lange, J. H. A. Hekkink, K. Keizer and A. J. Burggraaf, *Permeation and separation studies on microporous sol-gel modified ceramic membranes*, *Microporous Materials*, Band 4, Nr. 2-3 (1995), S. 169-186.
- [50] G. Q. Lu, J. C. Diniz da Costa, M. Duke, S. Giessler, R. Socolow, R. H. Williams and T. Kreutz, *Inorganic membranes for hydrogen production and purification: A critical review and perspective*, *Journal of Colloid and Interface Science*, Band 314, Nr. 2 (2007), S. 589-603.
- [51] T. Melin and R. Rautenbach, *Membranverfahren*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (2007).
- [52] S. P. Nunes and K.-V. Peinemann, *Membrane Technology in the Chemical Industry*, WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim (2001).
- [53] C. Guizard, *Sol-Gel chemistry and its application to porous membrane processing*, in: *Fundamentals of Inorganic Membrane Science and Technology*, A.J. Burggraaf and L. Cot (Hrsg.), Elsevier Science B.V. (1996), S. 227-258.
- [54] H. K. Schmidt, *Das Sol-Gel-Verfahren: Anorganische Synthesemethoden*, *Chemie in unserer Zeit*, Band 35, Nr. 3 (2001), S. 176-184.
- [55] C. J. Brinker and G. W. Scherer, *Sol-gel-science: the physics and chemistry of sol-gel processing*, Academic Press, Inc., San Diego (1990).
- [56] H. Schmidt, *Thin Films, the Chemical Processing up to Gelation*, *Structure and Bonding*, Band 77 (1992), S. 119-151.
- [57] C. J. Brinker and G. W. Scherer, *Introduction*, in: *Sol-gel-science: the physics and chemistry of sol-gel processing*, Academic Press, Inc., San Diego (1990), S. 1-20.
- [58] C. J. Brinker and G. W. Scherer, *Hydrolyse and Condensation I: Nonsilicates*, in: *Sol-gel-science: the physics and chemistry of sol-gel processing*, Academic Press, Inc., San Diego (1990), S. 21-95.
- [59] J. Livage, M. Henry and C. Sanchez, *Sol-gel chemistry of transition metal oxides*, *Progress in solid state chemistry*, Band 18, Nr. 4 (1988), S. 259-341.
- [60] D. R. Lide, *CRC handbook of chemistry and physics: a ready-reference book of chemical and physical data*, CRC Press (2007).
- [61] C. Sanchez, J. Livage, M. Henry and F. Babonneau, *Chemical Modification of Alkoxide Precursors*, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Band 100, Nr. 1-3 (1988), S. 65-76.
- [62] I. Voigt, *Nanofiltration mit keramischen Membranen*, *Chemie Ingenieur Technik*, Band 77, Nr. 5 (2005), S. 559-564.
- [63] A. Larbot, *Ceramic processing techniques of support systems for membrane synthesis*, in: *Fundamentals of inorganic membrane science and technology*, A. J. Burggraaf and L. Cot (Hrsg.), Elsevier Science and technology, Amsterdam (1996), S. 119-139.

-
- [64] B. C. Bonekamp, *Preparation of asymmetric ceramic membrane supports by dip-coating*, in: *Fundamentals of Inorganic Membrane Science and Technology*, A. J. Burggraaf and L. Cot (Hrsg.), Elsevier Science B.V., Amsterdam, Band 4 (1996), S. 141-225.
- [65] H. P. Hsieh, *Materials & Preparation*, in: *Inorganic membranes for separation and reactions*, Elsevier Science B.V., New York, Band 3 (1996), S. 1-13.
- [66] C. J. Brinker and A. J. Hurd, *Sol-Gel Science and Technology*, Ceramic Transactions, The American Ceramic Society, 1995, S. 157-171.
- [67] L. L. Hench and J. K. West, *The sol-gel process*, Chemical Reviews, Band 90, Nr. 1 (1990), S. 33-72.
- [68] C. J. Brinker and G. W. Scherer, *Sintering*, in: *Sol-gel-science: the physics and chemistry of sol-gel processing*, Academic Press, Inc., San Diego (1990), S. 675-744.
- [69] G. Scherer, *Sintering of sol-gel films*, Journal of sol-gel science and technology, Band 8, Nr. 1 (1997), S. 353-363.
- [70] A. J. Burggraaf, *Fundamentals of membrane top-layer synthesis and processing*, in: *Fundamentals of Inorganic Membrane Science and Technology*, A. J. Burggraaf and L. Cot (Hrsg.), Elsevier Science B.V., Amsterdam (1996), S. 259-329.
- [71] C. J. Brinker and G. W. Scherer, *Film Formation*, in: *Sol-gel-science: the physics and chemistry of sol-gel processing*, Academic Press, Inc., San Diego (1990), S. 787-838.
- [72] L. D. Landau and B. Levich, *Dragging of a liquid by a moving plate*, Acta Physicochim. URSS, Band 17 (1942), S. 42-54.
- [73] A. F. M. Leenaars and A. J. Burggraaf, *The preparation and characterization of alumina membranes with ultrafine pores – Part 2: The formation of supported membranes*, Journal of Colloid and Interface Science, Band 105 (1985), S. 27-40.
- [74] R. J. R. Uhlhorn, M. H. B. J. Huis In't Veld, K. Keizer and A. J. Burggraaf, *Synthesis of ceramic membranes*, Journal of Materials Science, Band 27, Nr. 2 (1992), S. 527-537.
- [75] Q. Xu and M. A. Anderson, *Sol-gel route to synthesis of microporous ceramic membranes: Thermal stability of $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ mixed oxides*, Journal of American Ceramic Society, Band 76, Nr. 8 (1993), S. 2093-2097.
- [76] Q. Xu and M. A. Anderson, *Sol-gel route to synthesis of microporous ceramic membranes: preparation and characterization of microporous TiO_2 and ZrO_2 xerogels*, Journal of the American Ceramic Society, Band 77, Nr. 7 (1994), S. 1939-1945.
- [77] C. Müller, S. Gottschling, R. Kohl and G. Tomandl, *ZrO_2 ultrafiltration membranes processed by the sol-gel-route*, Proceedings of the International Conference on Ceramic Processing Science and Technology, 1994, S. 689-693.
- [78] T. Van Gestel, H. Kruidhof, D. H. A. Blank and H. J. M. Bouwmeester, *ZrO_2 and TiO_2 membranes for nanofiltration and pervaporation – Part 1: Preparation and characterization of a corrosion-resistant ZrO_2 nanofiltration membrane with a MWCO < 300*, Journal of Membrane Science, Band 284, Nr. 1-2 (2006), S. 128-136.
-

- [79] T. Van Gestel, D. Sebold, H. Kruidhof and H. J. M. Bouwmeester, *ZrO₂ and TiO₂ membranes for nanofiltration and pervaporation – Part 2: Development of ZrO₂ and TiO₂ topayers for pervaporation*, Journal of Membrane Science, Band 318, Nr. 1-2 (2008), S. 413-421.
- [80] T. Van Gestel, C. Vandecasteele, A. Buekenhoudt, C. Dotremont, J. Luyten, B. V. d. Bruggen and G. Maesc, *Corrosion properties of alumina and titania NF membranes*, Journal of Membrane Science, Band 214 (2003), S. 21-29.
- [81] T. Van Gestel, C. Vandecasteele, A. Buekenhoudt, C. Dotremont, J. Luyten, R. Leysen, B. V. d. Bruggen and G. Maes, *Alumina and titania multilayer membranes for nanofiltration: preparation, characterization and chemical stability*, Journal of Membrane Science, Band 207, Nr. 1 (2002), S. 73-89.
- [82] U. Aust, S. Benfer, M. Dietze, A. Rost and G. Tomandl, *Development of microporous ceramic membranes in the system TiO₂/ZrO₂*, Journal of Membrane Science, Band 281, Nr. 1-2 (2006), S. 463-471.
- [83] J. Sekulić, J. E. Ten Elshof and D. H. A. Blank, *A Microporous Titania Membrane for Nanofiltration and Pervaporation*, Advanced Materials, Band 16, Nr. 17 (2004), S. 1546-1550.
- [84] T. Tsuru, D. Hironaka, T. Yoshioka and M. Asaeda, *Titania membranes for liquid phase separation: effect of surface charge on flux*, Separation and Purification Technology, Band 25, Nr. 1-3 (2001), S. 307-314.
- [85] P. Puhlfürß, A. Voigt, R. Weber and M. Morbé, *Microporous TiO₂ membranes with a cut off <500 Da*, Journal of Membrane Science, Band 174, Nr. 1 (2000), S. 123-133.
- [86] I. Voigt, G. Fischer, P. Puhlfürß, M. Schleifenheimer and M. Stahn, *TiO₂-NF-membranes on capillary supports*, Separation and Purification Technology, Band 32, Nr. 1-3 (2003), S. 87-91.
- [87] H. Zou and Y. S. Lin, *Structural and surface chemical properties of sol-gel derived TiO₂-ZrO₂ oxides*, Applied Catalysis A: General, Band 265, Nr. 1 (2004), S. 35-42.
- [88] R. K. Iler, *The Chemistry of Silica*, John Wiley & Sons, Inc., New York (1979).
- [89] M. C. Duke, J. C. da Costa, D. D. Do, P. G. Gray and G. Q. Lu, *Hydrothermally Robust Molecular Sieve Silica for Wet Gas Separation*, Advanced Functional Materials, Band 16, Nr. 9 (2006), S. 1215-1220.
- [90] N. K. Raman and C. J. Brinker, *Organic „template“ approach to molecular sieving silica membranes*, Journal of Membrane Science, Band 105, Nr. 3 (1995), S. 273-279.
- [91] R. M. de Vos, W. F. Maier and H. Verweij, *Hydrophobic silica membranes for gas separation*, Journal of Membrane Science, Band 158, Nr. 1-2 (1999), S. 277-288.
- [92] S. Giessler, L. Jordan, J. C. Diniz da Costa and G. Q. M. Lu, *Performance of hydrophobic and hydrophilic silica membrane reactors for the water gas shift reaction*, Separation and Purification Technology – Seventh International Conference on Inorganic Membranes, Band 32, Nr. 1-3 (2003), S. 255-264.
- [93] D. Y. Nadargi and A. V. Rao, *Methyltriethoxysilane: New precursor for synthesizing silica aerogels*, Journal of alloys and compounds, Band 467, Nr. 1-2 (2009), S. 397-404.
- [94] Y. Ma, M. Kanezashi and T. Tsuru, *Preparation of organic/inorganic hybrid silica using methyltriethoxysilane and tetraethoxysilane as co-precursors*, Journal of sol-gel science and technology (2009), S. 1-7.

-
- [95] H. L. Castricum, A. Sah, J. A. J. Geenevasen, R. Kreiter, D. H. A. Blank, J. F. Vente and J. E. Ten Elshof, *Structure of hybrid organic-inorganic sols for the preparation of hydrothermally stable membranes*, Journal of sol-gel science and technology, Band 48, Nr. 1-2 (2008), S. 11-17.
- [96] J.-H. Moon, J.-H. Bae, Y.-S. Bae, J.-T. Chung and C.-H. Lee, *Hydrogen separation from reforming gas using organic templating silica/alumina composite membrane*, Journal of Membrane Science, Band 318, Nr. 1-2 (2008), S. 45-55.
- [97] Y. E. Lee, B. S. Kang, S. H. Hyun and C. H. Lee, *Organic-Templating Approach to Synthesis of Nanoporous Silica Composite Membranes(II): MTES-Templating and CO₂ Separation*, Separation Science & Technology, Band 39, Nr. 15 (2004), S. 3541-3557.
- [98] J.-H. Moon and C.-H. Lee, *Hydrogen separation of methyltriethoxysilane templating silica membrane*, Band 53 (2007), S. 3125-3136.
- [99] H. L. Castricum, A. Sah, M. C. Mittelmeijer-Hazeleger, C. Huiskes and J. E. ten Elshof, *Microporous structure and enhanced hydrophobicity in methylated SiO₂ for molecular separation*, Journal of Materials Chemistry, Band 17 (2007), S. 1509-1517.
- [100] G. Xomeritakis, C. Y. Tsai, Y. B. Jiang and C. J. Brinker, *Tubular ceramic-supported sol-gel silica-based membranes for flue gas carbon dioxide capture and sequestration*, Journal of Membrane Science, Band 341, Nr. 1-2 (2009), S. 30-36.
- [101] M. Kanezashi and M. Asaeda, *Hydrogen permeation characteristics and stability of Ni-doped silica membranes in steam at high temperature*, Journal of Membrane Science, Band 271, Nr. 1-2 (2006), S. 86-93.
- [102] T. Tsuru, T. Morita, H. Shintani, T. Yoshioka and M. Asaeda, *Membrane reactor performance of steam reforming of methane using hydrogen-permselective catalytic SiO₂ membranes*, Journal of Membrane Science, Band 316, Nr. 1-2 (2008), S. 53-62.
- [103] M. Kanezashi, T. Fujita and M. Asaeda, *Nickel-Doped Silica Membranes for Separation of Helium from Organic Gas Mixtures*, Separation Science & Technology, Band 40, Nr. 1-3 (2005), S. 225-238.
- [104] S. Battersby, T. Tasaki, S. Smart, B. Ladewig, S. Liu, M. C. Duke, V. Rudolph and J. C. Diniz da Costa, *Performance of cobalt silica membranes in gas mixture separation*, Journal of Membrane Science, Band 328 Nr. 1-2 (2009), S. 91-98
- [105] R. Igi, T. Yoshioka, Y. H. Ikuhara, Y. Iwamoto and T. Tsuru, *Characterization of Co-Doped Silica for Improved Hydrothermal Stability and Application to Hydrogen Separation Membranes at High Temperatures*, Journal of the American Ceramic Society, Band 91, Nr. 9 (2008), S. 2975-2981.
- [106] D. Uhlmann, S. Liu, B. P. Ladewig and J. C. Diniz da Costa, *Cobalt-doped silica membranes for gas separation*, Journal of Membrane Science, Band 326, Nr. 2 (2009), S. 316-321.
- [107] R. S. A. de Lange, K. N. P. Kumar, J. H. A. Hekkink, G. M. H. Velde, K. Keizer, A. J. Burggraaf, W. H. Dokter, H. F. Garderen and T. P. M. Beelen, *Microporous SiO₂ and SiO₂/MO_x (M=Ti, Zr, Al) for ceramic membrane applications: A microstructural study of the sol-stage and the consolidated state*, Journal of sol-gel science and technology, Band 2, Nr. 1 (1994), S. 489-495.
-

- [108] J. Sekulic, M. W. J. Luiten, J. E. ten Elshof, N. E. Benes and K. Keizer, *Microporous silica and doped silica membrane for alcohol dehydration by pervaporation*, Desalination, Band 148, Nr. 1-3 (2002), S. 19-23.
- [109] K. Yoshida, Y. Hirano, H. Fujii, T. Tsuru and M. Asaeda, *Hydrothermal stability and performance of silica-zirconia membranes for hydrogen separation in hydrothermal conditions*, Journal of Chemical Engineering of Japan, Band 34, Nr. 4 (2001), S. 523-530.
- [110] R. S. A. de Lange, J. H. A. Hekkink, K. Keizer and A. J. Burggraaf, *Polymeric-silica-based sols for membrane modification applications: sol-gel synthesis and characterization with SAXS*, Journal of Non-Crystalline Solids, Band 191, Nr. 1-2 (1995), S. 1-16.
- [111] R. S. A. de Lange, J. H. A. Hekkink, K. Keizer and A. J. Burggraaf, *Formation and Characterization of Supported Microporous Ceramic Membranes Prepared by Sol-Gel Modification Techniques*, Journal of Membrane Science, Band 99, Nr. 1 (1995), S. 57-75.
- [112] G. P. Fotou, Y. S. Lin and S. E. Pratsinis, *Hydrothermal stability of pure and modified microporous silica membranes*, Journal of Materials Science, Band 30, Nr. 11 (1995), S. 2803-2808.
- [113] V. Boffa, D. H. A. Blank and J. E. ten Elshof, *Hydrothermal stability of microporous silica and niobia-silica membranes*, Journal of Membrane Science, Band 319, Nr. 1-2 (2008), S. 256-263.
- [114] H. Schulze, *Natur und Struktur des Glases*, in: *Glas – Natur, Struktur und Eigenschaften*, Springer-Verlag, Berlin, Band 3 (1988).
- [115] K. Kusakabe, S. Sakamoto, T. Saie and S. Morooka, *Pore structure of silica membranes formed by a sol-gel technique using tetraethoxysilane and alkyltriethoxysilanes*, Separation and Purification Technology, Band 16, Nr. 2 (1999), S. 139-146.
- [116] C.-Y. Tsai, S.-Y. Tam, Y. Lu and C. J. Brinker, *Dual-layer asymmetric microporous silica membranes*, Journal of Membrane Science, Band 169, Nr. 2 (2000), S. 255-268.
- [117] J. C. Diniz da Costa, G. Q. Lu, V. Rudolph and Y. S. Lin, *Novel molecular sieve silica (MSS) membranes: characterisation and permeation of single-step and two-step sol-gel membranes*, Journal of Membrane Science, Band 198, Nr. 1 (2002), S. 9-21.
- [118] M. Pakizeh, M. R. Omidkhan and A. Zarringhalam, *Synthesis and characterization of new silica membranes using template-sol-gel technology*, International Journal of Hydrogen Energy, Band 32, Nr. 12 (2007), S. 1825-1836.
- [119] R. J. R. Uhlhorn, M. H. B. J. Huis In't Veld, K. Keizer and A. J. Burggraaf, *High permselectivities of microporous silica-modified-alumina membranes*, Journal of Materials Science Letters, Band 8, Nr. 10 (1989), S. 1135-1138.
- [120] G. Xomeritakis, C.-Y. Tsai and C. J. Brinker, *Microporous sol-gel derived aminosilicate membrane for enhanced carbon dioxide separation*, Separation and Purification Technology, Band 42, Nr. 3 (2005), S. 249-257.
- [121] K. Jansen, *Progress in zeolitic membranes*, Topics in Catalysis, Band 9, Nr. 1-2 (1999), S. 113-122.
- [122] A. S. T. Chiang and K.-J. Chao, *Membranes and films of zeolite and zeolite-like materials*, Journal of Physics and Chemistry of Solids, Band 62, Nr. 9-10 (2001), S. 1899-1910.

-
- [123] A. W. C. van den Berg, L. Gora, J. C. Jansen, M. Makkee and T. Maschmeyer, *Zeolite A membranes synthesized on a UV-irradiated TiO₂ coated metal support: the high pervaporation performance*, Journal of Membrane Science, Band 224, Nr. 1-2 (2003), S. 29-37.
- [124] L. Gora, N. Nishiyama, J. C. Jansen, F. Kapteijn, V. Teplyakov and T. Maschmeyer, *Highly reproducible high-flux silicalite-1 membranes: Optimization of silicalite-1 membrane preparation*, Separation and Purification Technology, Band 22-23 (2001), S. 223-229.
- [125] D.-W. Lee, B. Sea, K.-Y. Lee and K.-H. Lee, *Preparation and Characterization of SiO₂ Composite Membranes for Purification of Hydrogen for PEMFC*, Industrial & Engineering Chemistry Research, Band 41, Nr. 15 (2002), S. 3594-3600.
- [126] D.-W. Lee, Y.-G. Lee, S.-E. Nam, B. Sea and K.-H. Lee, *Preparation and characterization of SiO₂ composite membrane for purification of hydrogen from methanol steam reforming as an energy carrier system for PEMFC*, Separation and Purification Technology, Band 32, Nr. 1-3 (2003), S. 45-50.
- [127] D.-W. Lee, S.-J. Park, C.-Y. Yu, S.-K. Ihm and K.-H. Lee, *Novel synthesis of a porous stainless steel-supported Knudsen membrane with remarkably high permeability*, Journal of Membrane Science, Band 302, Nr. 1-2 (2007), S. 265-270.
- [128] S.-J. Park, D.-W. Lee, C.-Y. Yu, K.-Y. Lee and K.-H. Lee, *Effect of Silica Particle Size on Performance of Porous Stainless-Steel-Supported Silica Membranes Prepared by the DRFF and SRFF Method*, Industrial & Engineering Chemistry Research, Band 47, Nr. 16 (2008), S. 6211-6215.
- [129] A. Brunetti, G. Barbieri, E. Drioli, K. H. Lee, B. K. Sea and D. W. Lee, *Porous stainless steel supported silica membrane for WGS reaction*, Desalination, Band 200, Nr. 1-3 (2006), S. 681-683.
- [130] A. Brunetti, G. Barbieri, E. Drioli, T. Granato and K. H. Lee, *A porous stainless steel supported silica membrane for WGS reaction in a catalytic membrane reactor*, Chemical Engineering Science, Band 62, Nr. 18-20 (2007), S. 5621-5626.
- [131] A. Brunetti, G. Barbieri, E. Drioli, K. H. Lee, B. Sea and D. W. Lee, *WGS reaction in a membrane reactor using a porous stainless steel supported silica membrane*, Chemical Engineering and Processing, Band 46, Nr. 2 (2007), S. 119-126.
- [132] T. Van Gestel, D. Sebold, W. A. Meulenbergh, M. Bram and H.-P. Buchkremer, *Manufacturing of new nano-structured ceramic-metallic composite microporous membranes consisting of ZrO₂, Al₂O₃, TiO₂ and stainless steel*, Solid State Ionics, Band 179, Nr. 27-32 (2008), S. 1360-1366.
- [133] A. F. M. Leenaars, K. Keizer and A. J. Burggraaf, *The preparation and characterization of alumina membranes with ultra-fine pores – Part 1: Microstructural investigations on non-supported membranes*, Journal of Materials Science, Band 19, Nr. 4 (1984), S. 1077-1088.
- [134] N. Benes, A. Nijmeijer and H. Verweij, *Microporous Silica Membranes*, in: *Recent Advances In Gas Separation By Microporous Ceramic Membranes*, N. K. Kanellopoulos (Editors), ELSEVIER, Band 6 (2000), S. 335-372.
- [135] K. Wefers and C. Misra, *Oxides and Hydroxides of Aluminum*, Alcoa Technical Paper, Nr. 19 (1987).
- [136] A. Nijmeijer, H. Kruidhof, R. Bredesen and H. Verweij, *Preparation and Properties of Hydrothermally Stable γ -Alumina Membranes*, Journal of the American Ceramic Society, Band 84, Nr. 1 (2001), S. 136-140.
-

- [137] Y. S. Lin and A. J. Burggraaf, *Preparation and Characterization of High-Temperature Thermally Stable Alumina Composite Membrane*, Journal of the American Ceramic Society, Band 74, Nr. 1 (1991), S. 219-224.
- [138] Y. S. Lin, K. J. d. Vries and A. J. Burggraaf, *Thermal stability and its improvement of the alumina membrane top-layers prepared by sol-gel methods*, Journal of Materials Science, Band 26, Nr. 3 (1991), S. 715-720.
- [139] H. Schaper, E. B. M. Doesburg and L. L. Van Reijen, *The influence of lanthanum oxide on the thermal stability of gamma alumina catalyst supports*, Applied Catalysis, Band 7, Nr. 2 (1983), S. 211-220.
- [140] B. Béguin, E. Garbowski and M. Primet, *Stabilization of alumina by addition of lanthanum*, Applied Catalysis, Band 75, Nr. 1 (1991), S. 119-132.
- [141] G. G. Lenzi, M. K. Lenzi, M. L. Baesso, A. C. Bento, L. M. M. Jorge and O. A. A. Santos, *Cobalt, nickel and ruthenium-silica based materials synthesized by the sol-gel method*, Journal of Non-Crystalline Solids, Band 354, Nr. 42-44 (2008), S. 4811-4815.
- [142] G. Gonçalves, M. K. Lenzi, O. A. A. Santos and L. M. M. Jorge, *Preparation and characterization of nickel based catalysts on silica, alumina and titania obtained by sol-gel method*, Journal of Non-Crystalline Solids, Band 352, Nr. 32-35 (2006), S. 3697-3704.
- [143] S. Ahmed, A. Aitani, F. Rahman, A. Al-Dawood and F. Al-Muhaish, *Decomposition of hydrocarbons to hydrogen and carbon*, Applied Catalysis A: General, Band 359, Nr. 1-2 (2009), S. 1-24.
- [144] W. Schärfl, *Fundamental Concepts*, in: *Light Scattering from Polymer Solutions and Nanoparticle Dispersions*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (2007), S. 1-24.
- [145] H. A. Barnes, J. F. Hutton and K. Walters F. K., *An Introduction To Rheology*, Elsevier, New York (1993).
- [146] C. W. Macosko, *Rheology – Principles, Measurements and Applications*, John Wiley & Sons, New York (1994).
- [147] A. R. West, *Other Techniques: Microscopy, Spectroscopy, Thermal Analysis*, in: *Basic Solid State Chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester (1999), S. 167-210.
- [148] P. A. Webb and C. Orr, *Density*, in: *Analytical Methods in Fine Particle Technology*, Micromeritics Instruments Corp., Norcross (1997), S. 193-218.
- [149] P. A. Webb and C. Orr, *Surface Area and Pore Structure by Gas Adsorption*, in: *Analytical Methods in Fine Particle Technology*, Micromeritics Instruments Corp., Norcross (1997), S. 53-153.
- [150] Y. H. Ma, *Adsorption Phenomena in Membrane Systems*, in: *Fundamentals of Inorganic Membrane Science and Technology*, A. J. Burggraaf and L. Cot (Hrsg.), Elsevier Science B.V., Amsterdam (1996), S. 35-66.
- [151] K. Li, *Characterization of Ceramic Membranes*, in: *Ceramic Membranes for Separation and Reaction*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester (2007), S. 59-96.
- [152] S. Brunauer, L. S. Deming, W. E. Deming and E. Teller, *On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases*, Journal of the American Chemical Society, Band 62, Nr. 7 (1940), S. 1723-1732.
- [153] I. Langmuir, *The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum*, Journal of the American Chemical Society, Band 40 (1918), S. 1362-1403.

-
- [154] S. Brunauer, P. H. Emmett and E. Teller, *Adsorption of gases in multimolecular layers*, Journal of the American Chemical Society, Band 60 (1938), S. 309-319.
- [155] E.P. Barrett, L.G. Joyner and P. P. Halenda, *The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms*, Journal of the American Chemical Society, Band 73 (1951), S. 373-380.
- [156] G. Horváth and K. Kawazoe, *Method for the Calculation of Effective Pore Size Distribution in Molecular Sieve Carbon*, Journal of Chemical Engineering of Japan, Band 6 (1983), S. 470-475.
- [157] A. Saito and H. C. Foley, *Curvature and parametric sensitivity in models for adsorption in micropores*, American Institute of Chemical Engineers (AIChE), Band 37 (1991), S. 429-436.
- [158] R. S. A. de Lange, J. H. A. Hekkink, K. Keizer and A. J. Burggraaf, *Microstructural properties of non-supported microporous ceramic membrane top-layers obtained by the sol-gel process*, Journal of Non-Crystalline Solids, Band 195, Nr. 3 (1996), S. 203-217.
- [159] F. Rouquerol, J. Rouquerol and K. Sing, *Adsorption by powders and porous solids, principles, methodology and applications* Academic Press, London (1999).
- [160] H. Krischner, *Einführung in die Röntgenfeinstrukturanalyse*, Vieweg Verlag, Braunschweig/Wiesbaden (1980).
- [161] <http://www.fz-juelich.de/zch/ir>, (Zugriff am 06.12.2009).
- [162] B. Stuart, *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons Ltd., Chichester (2004).
- [163] C.-G. Ha, Y.-G. Jung, J.-W. Kim, C.-Y. Jo and U. Paik, *Effect of particle size on gelcasting process and green properties in alumina*, Materials Science and Engineering A, Band 337, Nr. 1-2 (2002), S. 212-221.
- [164] G. C. Steenkamp, H. W. J. P. Neomagus, H. M. Krieg and K. Keizer, *Centrifugal casting of ceramic membrane tubes and the coating with chitosan*, Separation and Purification Technology, Band 25, Nr. 1-3 (2001), S. 407-413.
- [165] C. Cristiani, M. Valentini, M. Merazzi, S. Neglia and P. Forzatti, *Effect of ageing time on chemical and rheological evolution in γ -Al₂O₃ slurries for dip-coating*, Catalysis Today, Band 105, Nr. 3-4 (2005), S. 492-498.
- [166] R. Smolinski, *Thermoanalytische und Infrarotspektroskopische Untersuchungen am System Polyvinylalkohol/Borsäure*, Fachbereich Chemie, Universität Dortmund, Dortmund (2003).
- [167] M. Hasan-Zahir, K. Sato and Y. Iwamoto, *Development of hydrothermally stable sol-gel derived La₂O₃-doped Ga₂O₃-Al₂O₃ composite mesoporous membrane*, Journal of Membrane Science, Band 247, Nr. 1-2 (2005), S. 95-101.
- [168] D. R. Lide, *CRC handbook of chemistry and physics* (Internet-Version 2010).
- [169] R. S. A. de Lange, *Microstructural characterization of non-supported microporous membrane top-layers*, in: *Microporous sol-gel derived ceramic membranes for gas separation: synthesis, gas transport and separation properties*, Dissertation, Enschede (1993), S. 81-116.
-

- [170] C. J. Brinker and G. W. Scherer, *Gelation*, in: *Sol-gel-science: the physics and chemistry of sol-gel processing*, Academic Press, Inc., San Diego (1990), S. 303-356.
- [171] T. Van Gestel, D. Sebold, F. Hauler, W. A. Meulenbergh and H.-P. Buchkremer, *Development of microporous membranes for H_2/CO_2 -separation in future fossil fuel power plants: Evaluation of SiO_2 , ZrO_2 , $Y_2O_3-ZrO_2$ and TiO_2-ZrO_2 sol-gel membranes*, Journal of Membrane Science, in press (2010).
- [172] H. Scholze, *Natur und Struktur des Glases*, in: *Glas – Natur, Struktur und Eigenschaften*, Springer-Verlag, Berlin, Band 3 (1988).
- [173] S. N. Tan, *Gelling induced autophobicity effects in multilayer sol-gel coating systems*, Surface Engineering, Band 16, Nr. 3 (2000), S. 235-238.
- [174] R. Limary, P. F. Green and K. R. Shull, *Influence of surface ordering on the wetting of structured liquids*, The European Physical Journal E: Soft Matter and Biological Physics, Band 8, Nr. 2 (2002), S. 103-110.
- [175] B. N. Nair, K. Keizer, H. Suematsu, Y. Suma, N. Kaneko, S. Ono, T. Okubo and S. I. Nakao, *Synthesis of Gas and Vapor Molecular Sieving Silica Membranes and Analysis of Pore Size and Connectivity*, Langmuir, Band 16, Nr. 10 (2000), S. 4558-4562.
- [176] R. J. R. Uhlhorn, *Gas transport and separation with ceramic membranes. Part II: Synthesis and separation properties of microporous membranes*, Journal of Membrane Science, Band 66, Nr. 2-3 (1992), S. 271-287.

Danksagung

Diese Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als Doktorand am Institut für Energieforschung (IEF-1) des Forschungszentrums Jülich. Allen Kollegen gilt ein herzlicher Dank für die schöne Zeit, die tolle Zusammenarbeit und die angenehme Arbeitsatmosphäre am Institut.

Ein besonderes Dankeschön gilt meinem Doktorvater Prof. D. Stöver für die herausfordernde Aufgabenstellung und die Betreuung meiner Arbeit. Die Nutzung der umfangreichen Ausstattung des Instituts und die Bereitstellung der Hilfsmittel trugen sehr zum Gelingen dieser Arbeit bei. Weiterhin danke ich herzlich Prof. R. Vaßen für das Interesse an meiner Arbeit sowie für die Übernahme des Zweitreferates und Prof. R. Span für den Vorsitz der Prüfungskommission. Herrn Dr. H.-P. Buchkremer gebührt ein herzliches Dankeschön für die hilfreichen Diskussionen, das Vertrauen in meine Arbeit und die vielseitige Unterstützung während meiner Zeit am Forschungszentrum.

Herrn Dr. Wilhelm A. Meulenberg danke ich für die exzellente Betreuung meiner Arbeit, die kompromisslose Rückendeckung, die raschen und unkomplizierten Entscheidungen sowie für das jederzeit offene Ohr für die Belange eines Doktoranden. Herrn Dr. Tim Van Gestel möchte ich ein ganz besonderes Dankeschön für die umfassende Betreuung und die fachliche Unterstützung mit zahllosen fachlichen/außerfachlichen Diskussionen sowie vielen produktiven Arbeitsstunden im Labor aussprechen – ohne die effektive Zusammenarbeit wäre das Gelingen der Arbeit in dieser Form nicht möglich gewesen. Bei Herrn Dr. Martin Bram möchte ich mich ebenfalls für die hilfreichen Hinweise und wertvolle konstruktive Kritik, die insgesamt der Arbeit einen besonderen Schliff gegeben haben, bedanken. Herrn Dr. Stefan Baumann danke ich für die vielen fachlichen Diskussionen rund um die Membran- und CO₂-Thematik. Meiner Bürokollegin Frau Dr. Katharina Brands gilt ein ganz großes Dankeschön für die tolle gemeinsame Zeit, die angenehme Zusammenarbeit und die lustigen Auszeiten während der Prüfungsphase. Herrn Oliver Büchler danke ich ebenfalls für die gute Zusammenarbeit und die zusätzliche Bereitstellung der metallgestützten Substrate.

Ich danke Frau Dr. Doris Sebold für die zahlreichen REM-Untersuchungen und die beeindruckenden Aufnahmen, die für die Arbeit von hohem Stellenwert waren. Herrn Dr. W. Fischer und Herrn M. Ziegner danke ich für die Ausführungen der XRD-Untersuchungen und die ausführlichen Erläuterungen der Ergebnisse. Bei Herrn Jörn Faul und Herrn Marian Kappel bedanke ich mich für die Mithilfe bei der Durchführung von Einzelgasmessungen sowie für allerlei technische Hilfestellungen. Frau Sigrid Schwarz-Lückge, Frau Dr. Li Meng, Herrn Dr. Stefan Baumann und Herrn Dr. Georg Mauer gilt mein Dank für die Einarbeitung, die Versuchsdurchführung sowie die fachlichen Diskussionen im Rahmen der Sorptionsmessungen. Frau Andrea Hilgers, Frau Nicole Adels und Herrn Dr. Robert Mücke danke ich für die rheologischen Untersuchungen und die anschließende Ergebnisdiskussion. Bei Frau Marie-Theres Gerhards und Herrn Dr. Frank Tietz bedanke ich mich herzlich für die Durchführung und Auswertung der thermischen Analysen. Für die Ausführung der Pyknometrie-Messungen gilt

mein Dank Frau Sigrid Schwarz-Lückge. Bei Herrn Volker Bader bedanke ich mich für die Ausführungen der Wärmebehandlungsaufträge und die Hilfe bei auslagerungsbezogenen Fragestellungen. Herrn Frank Vondahlen danke ich herzlich für die Einweisung und die Hilfe bei den Wärmebehandlungen der Membranen mittels Rapid-Thermal-Processing. Bei dem Werkstatt-Team um Herrn Gerd Mattonet und Herrn Fred Oellers möchte ich mich vielmals für die zuverlässige und schnelle Bearbeitung von Herstellungsaufträgen bedanken. Herrn Mark Kappertz gilt mein Dank für seine Hilfestellungen und Tipps bei materialografischen Angelegenheiten. Bei Frau Hiltrud Moitroux bedanke ich mich vielmals für die professionelle Ablichtung der Proben und die Verarbeitung der Druckaufträge. Frau Vicky Rostin, Frau Hannelore Rütter, Herrn Stefan Weitz, Frau Marlene Pionke und Frau Marianne Meyer danke ich herzlich für sämtliche administrative Hilfestellungen. Herrn Stephan Giesen, Herrn Frank Weidler und Herrn Björn Lambert sei für die Hilfen bei computerbezogenen Fragestellungen gedankt.

Herrn Dr. Stefan Roitsch (ER-C, Jülich) und Herrn Dr. Christoph Somsen (Ruhr-Universität Bochum) gilt mein Dank für die Durchführung der TEM-Untersuchungen sowie für die anschließenden Diskussionen. Frau J. Bachhausen (ZCH, Jülich) und Frau Dr. S. Willbold (ZCH, Jülich) danke ich für die Durchführung der infrarotspektroskopischen Untersuchungen und die anschließende Auswertung. Frau Petra Puhlfürß (IKTS, Hermsdorf) gilt mein Dank für die externe Durchführung von Einzelgasmessungen an Membranen sowie von Sorptionsmessungen an Pulvern.

Im Rahmen des deutsch-australischen Doktorandenaustausches bedanke ich mich herzlich bei Prof. Joe da Costa für die freundliche Aufnahme in seine Gruppe und die Unterstützung während meines Aufenthalts in Australien. Herrn David Uhlmann, Herrn Dr. Scott Battersby und Herrn Dr. Simon Smart danke ich hiermit für die fachlichen sowie außerfachlichen Hilfestellungen. Mein Dank gilt auch Herrn Dr. Brad Ladewig und Frau Dr. Katharina Ladewig für die schöne Zeit in der WG und die leckeren Köstlichkeiten am Abend.

Für die Hilfe bei der Prüfungsvorbereitung danke ich Frau Dr. Katharina Brands, Herrn Dr. Michael Betz, Herrn Dr. Manuel Ettler, Herrn Dr. Wolfgang Schafbauer, Herrn Dr. Stefan Baumann, Herrn Dr. Tim Van Gestel, Herrn Dr. Wilhelm A. Meulenberg, Herrn Dr. Sven Uhlenbruck und Frau Dr. Ophelia Jarligo. Für zusätzliche Unterstützung sonstiger Angelegenheiten während meiner Doktorandenzeit bedanke ich mich ebenfalls bei meinen Doktorandenkollegen Herrn Dr. Kamran Karim, Herrn Raphael Berhane, Herrn Andreas Hospach, Herrn Dr. Feng Han, Herrn Dr. Manuel Köhl, Herrn Dr. Oskar Bin Hassan und Frau Dr. Nati Jordan-Escalona. Für die angenehme Zusammenarbeit gilt mein Dank auch den noch nicht genannten Mitarbeitern der Membran-Gruppe mit Herrn Falk Schulze-Küppers, Frau Hyo-Jeong Moon, Herrn Ye Xing, Frau Janka Seeger, Herrn Stefan Heinz, Frau Dr. Mariya Ivanova und Herrn Dr. Michael Cyperek. Allen Kollegen, die in der Danksagung unabsichtlich vergessen wurden, sei ebenfalls gedankt.

Meinen Freunden und Verwandten möchte ich herzlich für den Zuspruch und den Rückhalt, aber auch für die Rücksicht auf manchen Verzicht während der Doktorandenzeit danken. Bei meiner

Freundin Dorothee Mönch möchte ich mich besonders herzlich für die schöne Zeit, die wertvolle Unterstützung, die aufbauende Motivation in schlechteren Zeiten und das gute Gefühl, immer für einen da zu sein, bedanken. Meiner Familie danke ich hiermit ganz besonders für die uneingeschränkte Unterstützung, Bestärkung und den Beistand während meiner Promotion, auch wenn sie immer wieder nachfragen, was ich genau noch mal tue.

1. **Einsatz von multispektralen Satellitenbilddaten in der Wasserhaushalts- und Stoffstrommodellierung – dargestellt am Beispiel des Rureinzugsgebietes**
von C. Montzka (2008), XX, 238 Seiten
ISBN: 978-3-89336-508-1
2. **Ozone Production in the Atmosphere Simulation Chamber SAPHIR**
by C. A. Richter (2008), XIV, 147 pages
ISBN: 978-3-89336-513-5
3. **Entwicklung neuer Schutz- und Kontaktierungsschichten für Hochtemperatur-Brennstoffzellen**
von T. Kiefer (2008), 138 Seiten
ISBN: 978-3-89336-514-2
4. **Optimierung der Reflektivität keramischer Wärmedämmschichten aus Yttrium-teilstabilisiertem Zirkoniumdioxid für den Einsatz auf metallischen Komponenten in Gasturbinen**
von A. Stuke (2008), X, 201 Seiten
ISBN: 978-3-89336-515-9
5. **Lichtstreuende Oberflächen, Schichten und Schichtsysteme zur Verbesserung der Lichteinkopplung in Silizium-Dünnschichtsolarzellen**
von M. Berginski (2008), XV, 171 Seiten
ISBN: 978-3-89336-516-6
6. **Politiksszenarien für den Klimaschutz IV – Szenarien bis 2030**
hrsg.von P. Markewitz, F. Chr. Matthes (2008), 376 Seiten
ISBN 978-3-89336-518-0
7. **Untersuchungen zum Verschmutzungsverhalten rheinischer Braunkohlen in Kohledampferzeugern**
von A. Schlüter (2008), 164 Seiten
ISBN 978-3-89336-524-1
8. **Inorganic Microporous Membranes for Gas Separation in Fossil Fuel Power Plants**
by G. van der Donk (2008), VI, 120 pages
ISBN: 978-3-89336-525-8
9. **Sinterung von Zirkoniumdioxid-Elektrolyten im Mehrlagenverbund der oxidkeramischen Brennstoffzelle (SOFC)**
von R. Mücke (2008), VI, 165 Seiten
ISBN: 978-3-89336-529-6
10. **Safety Considerations on Liquid Hydrogen**
by K. Verfondern (2008), VIII, 167 pages
ISBN: 978-3-89336-530-2

11. **Kerosinreformierung für Luftfahrtanwendungen**
von R. C. Samsun (2008), VII, 218 Seiten
ISBN: 978-3-89336-531-9
12. **Der 4. Deutsche Wasserstoff Congress 2008 – Tagungsband**
hrsg. von D. Stolten, B. Emonts, Th. Grube (2008), 269 Seiten
ISBN: 978-3-89336-533-3
13. **Organic matter in Late Devonian sediments as an indicator for environmental changes**
by M. Kloppisch (2008), XII, 188 pages
ISBN: 978-3-89336-534-0
14. **Entschwefelung von Mitteldestillaten für die Anwendung in mobilen Brennstoffzellen-Systemen**
von J. Latz (2008), XII, 215 Seiten
ISBN: 978-3-89336-535-7
15. **RED-IMPACT**
Impact of Partitioning, Transmutation and Waste Reduction Technologies on the Final Nuclear Waste Disposal
SYNTHESIS REPORT
ed. by W. von Lensa, R. Nabbi, M. Rossbach (2008), 178 pages
ISBN 978-3-89336-538-8
16. **Ferritic Steel Interconnectors and their Interactions with Ni Base Anodes in Solid Oxide Fuel Cells (SOFC)**
by J. H. Froitzheim (2008), 169 pages
ISBN: 978-3-89336-540-1
17. **Integrated Modelling of Nutrients in Selected River Basins of Turkey**
Results of a bilateral German-Turkish Research Project
project coord. M. Karpuzcu, F. Wendland (2008), XVI, 183 pages
ISBN: 978-3-89336-541-8
18. **Isotopengeochemische Studien zur klimatischen Ausprägung der Jüngerer Dryas in terrestrischen Archiven Eurasiens**
von J. Parplies (2008), XI, 155 Seiten, Anh.
ISBN: 978-3-89336-542-5
19. **Untersuchungen zur Klimavariabilität auf dem Tibetischen Plateau - Ein Beitrag auf der Basis stabiler Kohlenstoff- und Sauerstoffisotope in Jahrringen von Bäumen waldgrenznaher Standorte**
von J. Griessinger (2008), XIII, 172 Seiten
ISBN: 978-3-89336-544-9

20. **Neutron-Irradiation + Helium Hardening & Embrittlement Modeling of 9%Cr-Steels in an Engineering Perspective (HELENA)**
by R. Chaouadi (2008), VIII, 139 pages
ISBN: 978-3-89336-545-6
21. **in Bearbeitung**
22. **Verbundvorhaben APAWAGS (AOEV und Wassergenerierung) – Teilprojekt: Brennstoffreformierung – Schlussbericht**
von R. Peters, R. C. Samsun, J. Pasel, Z. Porš, D. Stolten (2008), VI, 106 Seiten
ISBN: 978-3-89336-547-0
23. **FREEVAL**
Evaluation of a Fire Radiative Power Product derived from Meteosat 8/9 and Identification of Operational User Needs
Final Report
project coord. M. Schultz, M. Wooster (2008), 139 pages
ISBN: 978-3-89336-549-4
24. **Untersuchungen zum Alkaliverhalten unter Oxycoal-Bedingungen**
von C. Weber (2008), VII, 143, XII Seiten
ISBN: 978-3-89336-551-7
25. **Grundlegende Untersuchungen zur Freisetzung von Spurstoffen, Heißgaschemie, Korrosionsbeständigkeit keramischer Werkstoffe und Alkalirückhaltung in der Druckkohlenstaubfeuerung**
von M. Müller (2008), 207 Seiten
ISBN: 978-3-89336-552-4
26. **Analytik von ozoninduzierten phenolischen Sekundärmetaboliten in *Nicotiana tabacum* L. cv Bel W3 mittels LC-MS**
von I. Koch (2008), III, V, 153 Seiten
ISBN 978-3-89336-553-1
27. **IEF-3 Report 2009. Grundlagenforschung für die Anwendung**
(2009), ca. 230 Seiten
ISBN: 978-3-89336-554-8
28. **Influence of Composition and Processing in the Oxidation Behavior of MCrAlY-Coatings for TBC Applications**
by J. Toscano (2009), 168 pages
ISBN: 978-3-89336-556-2
29. **Modellgestützte Analyse signifikanter Phosphorbelastungen in hessischen Oberflächengewässern aus diffusen und punktuellen Quellen**
von B. Tetzlaff (2009), 149 Seiten
ISBN: 978-3-89336-557-9

30. **Nickelreaktivlot / Oxidkeramik – Fügungen als elektrisch isolierende Dichtungskonzepte für Hochtemperatur-Brennstoffzellen-Stacks**
von S. Zügner (2009), 136 Seiten
ISBN: 978-3-89336-558-6
31. **Langzeitbeobachtung der Dosisbelastung der Bevölkerung in radioaktiv kontaminierten Gebieten Weißrusslands – Korma-Studie**
von H. Dederichs, J. Pillath, B. Heuel-Fabianek, P. Hill, R. Lennartz (2009),
Getr. Pag.
ISBN: 978-3-89336-532-3
32. **Herstellung von Hochtemperatur-Brennstoffzellen über physikalische Gasphasenabscheidung**
von N. Jordán Escalona (2009), 148 Seiten
ISBN: 978-3-89336-532-3
33. **Real-time Digital Control of Plasma Position and Shape on the TEXTOR Tokamak**
by M. Mitri (2009), IV, 128 pages
ISBN: 978-3-89336-567-8
34. **Freisetzung und Einbindung von Alkalimetallverbindungen in kohle-befeuerten Kombikraftwerken**
von M. Müller (2009), 155 Seiten
ISBN: 978-3-89336-568-5
35. **Kosten von Brennstoffzellensystemen auf Massenbasis in Abhängigkeit von der Absatzmenge**
von J. Werhahn (2009), 242 Seiten
ISBN: 978-3-89336-569-2
36. **Einfluss von Reoxidationszyklen auf die Betriebsfestigkeit von anodengestützten Festoxid-Brennstoffzellen**
von M. Ettler (2009), 138 Seiten
ISBN: 978-3-89336-570-8
37. **Großflächige Plasmaabscheidung von mikrokristallinem Silizium für mikromorphe Dünnschichtsolarmodule**
von T. Kilper (2009), XVII, 154 Seiten
ISBN: 978-3-89336-572-2
38. **Generalized detailed balance theory of solar cells**
by T. Kirchartz (2009), IV, 198 pages
ISBN: 978-3-89336-573-9
39. **The Influence of the Dynamic Ergodic Divertor on the Radial Electric Field at the Tokamak TEXTOR**
von J. W. Coenen (2009), xii, 122, XXVI pages
ISBN: 978-3-89336-574-6

40. **Sicherheitstechnik im Wandel Nuklearer Systeme**
von K. Nünighoff (2009), viii, 215 Seiten
ISBN: 978-3-89336-578-4
41. **Pulvermetallurgie hochporöser NiTi-Legierungen für Implantat- und Dämpfungsanwendungen**
von M. Köhl (2009), XVII, 199 Seiten
ISBN: 978-3-89336-580-7
42. **Einfluss der Bondcoatzusammensetzung und Herstellungsparameter auf die Lebensdauer von Wärmedämmschichten bei zyklischer Temperaturbelastung**
von M. Subanovic (2009), 188, VI Seiten
ISBN: 978-3-89336-582-1
43. **Oxygen Permeation and Thermo-Chemical Stability of Oxygen Permeation Membrane Materials for the Oxyfuel Process**
by A. J. Ellett (2009), 176 pages
ISBN: 978-3-89336-581-4
44. **Korrosion von polykristallinem Aluminiumoxid (PCA) durch Metalljodidschmelzen sowie deren Benetzungseigenschaften**
von S. C. Fischer (2009), 148 Seiten
ISBN: 978-3-89336-584-5
45. **IEF-3 Report 2009. Basic Research for Applications**
(2009), 217 Seiten
ISBN: 978-3-89336-585-2
46. **Verbundvorhaben ELBASYS (Elektrische Basissysteme in einem CFK-Rumpf) - Teilprojekt: Brennstoffzellenabgase zur Tankinertisierung - Schlussbericht**
von R. Peters, J. Latz, J. Pasel, R. C. Samsun, D. Stolten
(2009), xi, 202 Seiten
ISBN: 978-3-89336-587-6
47. **Aging of ¹⁴C-labeled Atrazine Residues in Soil: Location, Characterization and Biological Accessibility**
by N. D. Jablonowski (2009), IX, 104 pages
ISBN: 978-3-89336-588-3
48. **Entwicklung eines energetischen Sanierungsmodells für den europäischen Wohngebäudesektor unter dem Aspekt der Erstellung von Szenarien für Energie- und CO₂ - Einsparpotenziale bis 2030**
von P. Hansen (2009), XXII, 281 Seiten
ISBN: 978-3-89336-590-6

49. **Reduktion der Chromfreisetzung aus metallischen Interkonnektoren für Hochtemperaturbrennstoffzellen durch Schutzschichtsysteme**
von R. Trebbels (2009), iii, 135 Seiten
ISBN: 978-3-89336-591-3

50. **Bruchmechanische Untersuchung von Metall / Keramik-Verbundsystemen für die Anwendung in der Hochtemperaturbrennstoffzelle**
von B. Kuhn (2009), 118 Seiten
ISBN: 978-3-89336-592-0

51. **Wasserstoff-Emissionen und ihre Auswirkungen auf den arktischen Ozonverlust**
Risikoanalyse einer globalen Wasserstoffwirtschaft
von T. Feck (2009), 180 Seiten
ISBN: 978-3-89336-593-7

52. **Development of a new Online Method for Compound Specific Measurements of Organic Aerosols**
by T. Hohaus (2009), 156 pages
ISBN: 978-3-89336-596-8

53. **Entwicklung einer FPGA basierten Ansteuerungselektronik für Justageeinheiten im Michelson Interferometer**
von H. Nöldgen (2009), 121 Seiten
ISBN: 978-3-89336-599-9

54. **Observation – and model – based study of the extratropical UT/LS**
by A. Kunz (2010), xii, 120, xii pages
ISBN: 978-3-89336-603-3

55. **Herstellung polykristalliner Szintillatoren für die Positronen-Emissions-Tomographie (PET)**
von S. K. Karim (2010), VIII, 154 Seiten
ISBN: 978-3-89336-610-1

56. **Kombination eines Gebäudekondensators mit H₂-Rekombinatorelementen in Leichwasserreaktoren**
von S. Kelm (2010), vii, 119 Seiten
ISBN: 978-3-89336-611-8

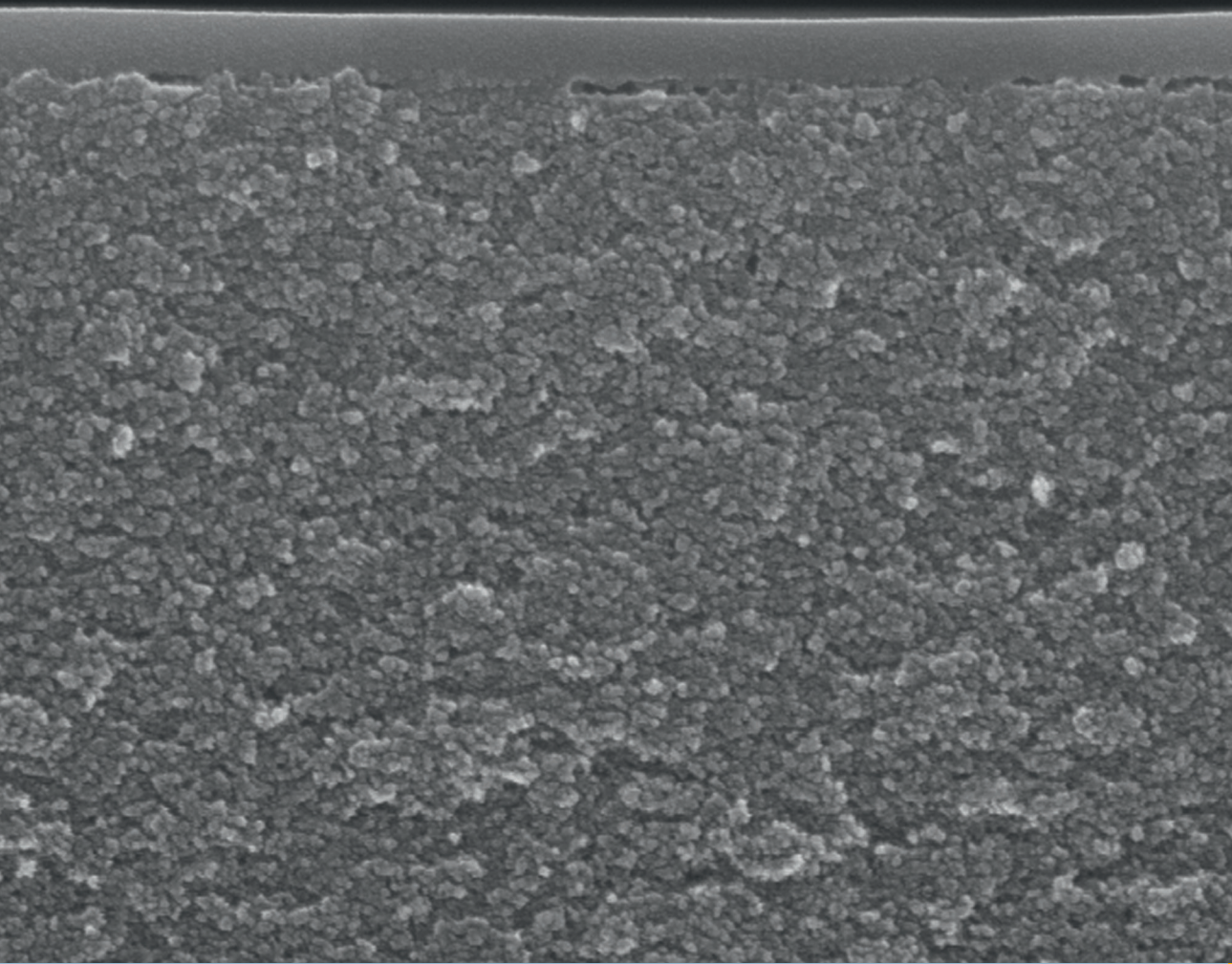
57. **Plant Leaf Motion Estimation Using A 5D Affine Optical Flow Model**
by T. Schuchert (2010), X, 143 pages
ISBN: 978-3-89336-613-2

58. **Tracer-tracer relations as a tool for research on polar ozone loss**
by R. Müller (2010), 116 pages
ISBN: 978-3-89336-614-9

59. **Sorption of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) to Yangtze River sediments and their components**
by J. Zhang (2010), X, 109 pages
ISBN: 978-3-89336-616-3
60. **Weltweite Innovationen bei der Entwicklung von CCS-Technologien und Möglichkeiten der Nutzung und des Recyclings von CO₂**
Studie im Auftrag des BMWi
von W. Kuckshinrichs et al. (2010), X, 139 Seiten
ISBN: 978-3-89336-617-0
61. **Herstellung und Charakterisierung von sauerstoffionenleitenden Dünnschichtmembranstrukturen**
von M. Betz (2010), XII, 112 Seiten
ISBN: 978-3-89336-618-7
62. **Politiksznarien für den Klimaschutz V – auf dem Weg zum Strukturwandel, Treibhausgas-Emissionsszenarien bis zum Jahr 2030**
hrsg. von P. Hansen, F. Chr. Matthes (2010), 276 Seiten
ISBN: 978-3-89336-619-4
63. **Charakterisierung Biogener Sekundärer Organischer Aerosole mit Statistischen Methoden**
von C. Spindler (2010), iv, 163 Seiten
ISBN: 978-3-89336-622-4
64. **Stabile Algorithmen für die Magnetotomographie an Brennstoffzellen**
von M. Wannert (2010), ix, 119 Seiten
ISBN: 978-3-89336-623-1
65. **Sauerstofftransport und Degradationsverhalten von Hochtemperaturmembranen für CO₂-freie Kraftwerke**
von D. Schlehuber (2010), VII, 139 Seiten
ISBN: 978-3-89336-630-9
66. **Entwicklung und Herstellung von foliengegossenen, anodengestützten Festoxidbrennstoffzellen**
von W. Schafbauer (2010), VI, 164 Seiten
ISBN: 978-3-89336-631-6
67. **Disposal strategy of proton irradiated mercury from high power spallation sources**
by S. Chiriki (2010), xiv, 124 pages
ISBN: 978-3-89336-632-3
68. **Oxides with polyatomic anions considered as new electrolyte materials for solid oxide fuel cells (SOFCs)**
by O. H. Bin Hassan (2010), vii, 121 pages
ISBN: 978-3-89336-633-0

69. **Von der Komponente zum Stack: Entwicklung und Auslegung von HT-PEFC-Stacks der 5 kW-Klasse**
von A. Bendzulla (2010), IX, 203 Seiten
ISBN: 978-3-89336-634-7
70. **Satellitengestützte Schwerewellenmessungen in der Atmosphäre und Perspektiven einer zukünftigen ESA Mission (PREMIER)**
von S. Höfer (2010), 81 Seiten
ISBN: 978-3-89336-637-8
71. **Untersuchungen der Verhältnisse stabiler Kohlenstoffisotope in atmosphärisch relevanten VOC in Simulations- und Feldexperimenten**
von H. Spahn (2010), IV, 210 Seiten
ISBN: 978-3-89336-638-5
72. **Entwicklung und Charakterisierung eines metallischen Substrats für nanostrukturierte keramische Gastrennmembranen**
von K. Brands (2010), vii, 137 Seiten
ISBN: 978-3-89336-640-8
73. **Hybridisierung und Regelung eines mobilen Direktmethanol-Brennstoffzellen-Systems**
von J. Chr. Wilhelm (2010), 220 Seiten
ISBN: 978-3-89336-642-2
74. **Charakterisierung perowskitischer Hochtemperaturmembranen zur Sauerstoffbereitstellung für fossil gefeuerte Kraftwerksprozesse**
von S.A. Möbius (2010) III, 208 Seiten
ISBN: 978-3-89336-643-9
75. **Characterization of natural porous media by NMR and MRI techniques: High and low magnetic field studies for estimation of hydraulic properties**
by L.-R. Stingaciu (2010), 96 pages
ISBN: 978-3-89336-645-3
76. **Hydrological Characterization of a Forest Soil Using Electrical Resistivity Tomography**
by Chr. Oberdörster (2010), XXI, 151 pages
ISBN: 978-3-89336-647-7
77. **Ableitung von atomarem Sauerstoff und Wasserstoff aus Satellitendaten und deren Abhängigkeit vom solaren Zyklus**
von C. Lehmann (2010), 127 Seiten
ISBN: 978-3-89336-649-1
78. **in Bearbeitung**

79. **Ultrafast vortex core dynamics investigated by finite-element micromagnetic simulations**
by S. Gliga (2010), vi, 144 pages
ISBN: 978-3-89336-660-6
80. **Herstellung und Charakterisierung von keramik- und metallgestützten Membranschichten für die CO₂-Abtrennung in fossilen Kraftwerken**
von F. Hauler (2010), XVIII, 178 Seiten
ISBN: 978-3-89336-662-0



Energie & Umwelt / Energy & Environment
Band / Volume 80
ISBN 978-3-89336-662-0

